JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON

O. WALLACH, C. GRAEBE, TH. ZINCKE, R. WILLSTÄTTER UND H. WIELAND.

BAND 441.

1925

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H. LEIPZIG u. BERLIN

Printed in Germany

Digitized by Google

Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung, vorbehalten.

Copyright by Verlag Chemie,
G. m. b. H., Leipzig-Berlin 1924.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

Inhalt des 441. Bandes.

	Seite
Hückel, Walter, Zur Stereochemie bicyclischer Ringsysteme. I. Die Stereoisomerie des Dekahydronaphthalins und seiner Derivate . .	1
Roth, W. A, und R. Lassé, Verbrennungswärme der Dekahydronaphthaline und der Dekalone	48
Auwers, K. v., Th. Bahr und E. Frese, I. Tetrahydrobenz-isoxazole	54
Auwers, K. v., Th. Bahr und E. Frese, II. Über Cyan-cyclohexanone und einige ihrer Umwandlungsprodukte	68
Hess, Kurt, und Reinhold Grau, Neue Umwandlungen von Conhydrin und Methylisopelletierin. (V. Mitteilung zur Frage des asymmetrischen dreiwertigen Stickstoffatoms)	101
Hess, Kurt, und Rudolf Bappert, Über den Abbau des Cuskhygrins zu Undecan und Undecanol-(6). (V. Mitteilung über Hygrinalkaloide)	137
Hess, Kurt, und Rudolf Bappert, Synthesen in der Undecan-Reihe	151
Freudenberg, Karl, Hans Fikentscher und Max Harder, Abbau- und Aufbauversuche am Catechin. 18. Mitteilung über Gerbstoffe und ähnliche Verbindungen	157
Nametkin, S., und Antonina Zabrodin, Über das sekundäre α-Nitrocamphen	181
Behrend, R., und Karl Pankoke, Über β,β'-Dioxyadipinsäure . .	188
Behrend, R., und Kurt Schmedes, Über die Einwirkung von Formaldehyd auf alkylierte Methyluracile	192
Behrend, R., und August Prüsse, Synthese methylierter Harnsäuren nach Behrend und Roosen	203
Behrend, Robert, Zur Geschichte der Harnsäuresynthesen . . .	215
Brass, Kurt, und Grete Nickel, Phenanthrenchinon-3-azid und seine saure Zersetzung	217
Pfeiffer, Paul, Die Halochromie aromatischer Aminoketone . . .	228
Pfeiffer, P., H. Rheinboldt und J. Wolf †, Halochrome Verbindungen von Iminen	265
Syniewski, Victor, Über die Oxydation des Amylodextrins . . .	277
Syniewski, Victor, Über nichtreduzierendes Grenzdextrin . . .	285
Bamberger, Eug., Die Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren (auch Schwefelsäure) auf Arylhydroxylamine	297
Wartenberg, H. v., Nachtrag zu der Arbeit über Osmiumtetroxyd	318

137968

Digitized by Google

Alphabetisches Autorenregister.

Auwers, K. v., Th. Bahr und E. Frese 54. 68.
Bahr, Th. siehe v. Auwers.
Bamberger, E. 297.
Bappert, R. siehe Hess.
Behrend, R. 205.
Behrend, R., und K. Pankoke 188.
Behrend, R. und A. Prüsse 203.
Behrend, R. und K. Schmedes 192.
Brass, K. und G. Nickel 217.
Fikentscher, H. siehe Freudenberg.
Frese, E. siehe v. Auwers.
Freudenberg, K., H. Fikentscher und M. Harder 157.
Grau, R. siehe Hess.
Harder, M. siehe Freudenberg.
Hess, K. und R. Bappert 137 151.
Hess, K. und R. Grau 101.
Hückel, W. 1.
Lassé, R. siehe Roth.
Nametkin, S. und A. Zabrodin 181.
Nickel, G. siehe Brass.
Pankoke, K. siehe Behrend.
Pfeiffer, P. 228.
Pfeiffer, P., H. Rheinboldt und J. Wolf † 266.
Prüsse, A. siehe Behrend.
Rheinboldt, H. siehe Pfeiffer.
Roth, W. A. und R. Lassé 48.
Schmedes, K. siehe Behrend.
Syniewski, V. 277. 285.
Wartenberg, H. v. 318.
Wolf †, J. siehe Pfeiffer.
Zabrodin, A. siehe Nametkin.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE.

441. Band.

Zur Stereochemie bicyclischer Ringsysteme.

I. Die Stereoisomerie des Dekahydronaphthalins und seiner Derivate;

von *Walter Hückel.*

[Aus dem Allgemeinen chemischen Universitätslaboratorium Göttingen.]

(Eingelaufen am 24. Oktober 1924.)

Die Untersuchungen, die mit den nachfolgenden Arbeiten in Angriff genommen worden sind, gehen darauf hinaus, Klarheit zu schaffen über die Isomeriemöglichkeiten und die Beständigkeit einiger einfacher bicyclischer Ringsysteme. Insbesondere soll dabei geprüft werden, inwieweit die Molekülmodelle, wie man sie aus van't Hoffschen Tetraedern aufbaut, hierbei als Wegweiser brauchbar sind. Diese Modelle haben sich in der Terpenchemie als sehr brauchbare Führer erwiesen, wie insbesondere die Studien von Bredt[1]) und Aschan[2]) zeigen. Bei den zahlreichen, auf diesem Gebiete gemachten Erfahrungen könnten Versuche, die Brauchbarkeit der Modelle bei weiteren Typen bicyclischer Ringsysteme nachzuweisen, beinahe überflüssig erscheinen, wenn man nicht weitverbreiteten Anschauungen begegnete, die in gewissen Fällen andere als die aus Tetraedern aufgebauten Molekülmodelle für die zweckmäßigste Ausdrucksform halten.

So findet man noch vielfach die von Baeyer[3]) gemachte Annahme vertreten, wonach der Sechsring des Cyclohexans die

[1]) Studie über die räumliche Konfiguration des Camphers und seiner wichtigsten Derivate. Wüllner-Festschrift 1905.

[2]) Acta Soc. Fen. Tom. 21, 5, 123 (1895).

[3]) B. 18, 2279 (1885).

Digitized by Google

Kohlenstoffatome in *einer* Ebene in geringer „Spannung" angeordnet enthält, d. h. aus verzerrten Tetraedermodellen aufgebaut ist; diese Hypothese hat erst kürzlich noch Ingold[1]) seinen Berechnungen zugrunde gelegt. Wie aber schon Sachse[2]) gezeigt hat, lassen sich nicht ebene Modelle eines Sechsrings spannungsfrei, d. h. aus unverzerrten Tetraedermodellen aufbauen. Mohr[3]) hat die Sachseschen Vorstellungen, die fast in Vergessenheit geraten waren, wieder zu neuem Leben erweckt, indem er die seinerzeit gegen sie gemachten Einwände durch recht einleuchtende Hilfsannahmen zu entkräften vermochte und so die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie herbeiführen konnte. In dieser von Mohr gegebenen Form hat die Hypothese vom nicht ebenen Cyclohexanring in neuerer Zeit immer mehr Stützpunkte und damit auch Anhänger gefunden. Die von Mohr aufgestellte Hilfshypothese über die leichte Verwandlungsmöglichkeit der verschiedenen räumlichen Cyclohexanmodelle ineinander wird — ebenso wie der nicht ebene Bau dieser Modelle — durch die Arbeiten von Böeseken[4]) über die cyclischen 1,2-Diole und deren Acetonverbindungen außerordentlich wahrscheinlich gemacht.

Für bicyclische Ringsysteme ergeben sich bei Annahme einer *nicht* ebenen Form des Sechsringes für die Möglichkeit der Verknüpfung Folgerungen, die *nicht immer* mit denen übereinstimmen, die man ziehen muß, wenn man die ebene Form zugrunde legt. In letzterem Falle weisen alle in *trans*-Stellung angesetzten Ringe, gleichgültig von welcher Gliederzahl, und unabhängig davon, ob die Verknüpfung an 1,2-, 1,3- oder 1,4-Kohlenstoffatomen stattfindet, eine erhebliche Spannung auf, sind also entweder als unbeständig anzusehen, oder es ist ihnen sogar die Existenzmöglichkeit abzusprechen. Dagegen lassen sich aus Tetraedern Modelle mit nicht ebenen Ringen konstruieren, bei denen die *trans*-Verbindungen ebenso spannungsfrei sind, wie die *cis*-Verbindungen, so die von Mohr gegebene Kombination zweier Sechsringe in 1,2-cis- und 1,2-trans-Stellung (Modelle des cis- und trans-Dekahydronaphthalins).[5])

Während also nach der ursprünglichen Annahme Baeyers

[1]) Soc. **107**, 1080 (1915). [2]) B. **23**, 1365 (1890).
[3]) J. pr. [2] **98**, 315 (1918). [4]) B. **56**, 2411 (1923).
[5]) J. pr. [2] **98**, 321 (1918); B. **55**, 230 (1922).

Digitized by Google

die Herstellung von Verbindungen mit zwei in trans-Stellung verknüpften Ringen nur in Ausnahmefällen gelingen sollte und solche Stoffe sich dann als instabil erweisen müßten, gibt es nach der Mohrschen Auffassung gewisse Fälle, in denen man gleiche Stabilität zu erwarten hat. Bisher sind nun aber drei Verbindungen bekannt, bei denen eine trans-Verknüpfung zweier Ringe angenommen werden muß.

Lange als einziger Fall bekannt war das Anhydrid der *trans*-Hexahydrophthalsäure; dieses lagert sich bei längerem Erhitzen in das Anhydrid der cis-Form um, ist also anscheinend instabil. Diese Tatsache ermöglicht keine Entscheidung zwischen der Ansicht von Baeyer und der von Mohr, da auch ein räumliches Modell des Systems: Sechsring, in 1,2-Stellung *trans*-Fünfring, wie es im trans-Hexahydro-phthalsäure-anhydrid vorliegt, eine recht merkliche Spannung hat. (Das Anhydrid der trans-Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure von Perkin[1]) gehört nach Bredt[2]) als hochmolekulares Anhydrid nicht zu den bicylischen Ringsystemen).

Dagegen scheinen die beiden in neuester Zeit aufgefundenen Verbindungen mit zwei ebenfalls in 1,2-*trans*-Stellung verknüpften Ringen gegen Baeyer und für Mohr zu sprechen. Es ist dies einmal das Anhydrid der *trans*-Hexahydrohomophthalsäure, in dem die Ringkombination: Sechsring, 1,2-Stellung-*trans*-Sechsring vorliegt. Windaus, Hückel und Reverey[3]) haben gefunden, daß es bei der Destillation oder beim Erhitzen im Rohr nur teilweise in das Anhydrid der *cis*-Säure übergeht, welches umgekehrt sich bei gleicher Behandlung zu 75 Proc. in das *trans*-Anhydrid umlagert. Die Einstellung eines Gleichgewichtes weist auf annähernd gleiche Stabilität zweier in 1,2-*cis*- wie in 1,2-*trans*-Stellung verknüpfter Sechsringe hin, wie Mohr sie fordert.

Ferner ist es Böeseken[4]) gelungen, von der *cis*- wie der *trans*-Form des Cycloheptan-1,2-diols die Acetonverbindung herzustellen, also einen Siebenring in 1,2-*cis*- wie in 1,2-*trans*-Stellung mit einem Fünfring zu verknüpfen. Das spricht dafür, daß der Siebenring ebensowenig wie der Sechsring einen ebenen

---

[1]) Soc. 65, 572, 980 (1894).
[2]) A. 437, 9 (1924).
[3]) B. 56, 91 (1923).
[4]) B. 56, 2411 (1923).

Digitized by Google

Bau besitzt, und daß daher die Baeyersche Spannungstheorie in ihrer ursprünglichen Form, wonach dem Sechsring eine geringe, dem Siebenring eine merkliche Spannung innewohnt, die in den *ebenen* Modellen zum Ausdruck kommt, im Sinne von Sachse und Mohr[1]) abzuändern ist; danach sind nicht ebene Modelle dieser Ringe spannungsfrei. Nach diesen Erfahrungen liegt es also durchaus nahe, ganz allgemein nur solche Modelle bei der Betrachtung bicyclischer Systeme zur Grundlage zu machen.

Nun ist aber zu bedenken, daß es sich in allen drei genannten Fällen um heterocyclische Verbindungen mit einem oder gar zwei Sauerstoffatomen in einem der beiden Ringe handelt, und daß man berechtigte Zweifel hegen darf, ob ein Sauerstoffatom im Ring einfach durch ein Tetraedermodell mit zwei fehlenden Valenzen darzustellen ist. Somit ist es von vornherein durchaus nicht gesagt, daß man bei rein carbocyclischen Verbindungen dieselben Verhältnisse wiederfindet. Nach den in zahlreichen Arbeiten gewonnenen Erfahrungen an den rein carbocyclischen Terpenen und den stickstoffhaltigen bicyclischen Ringsystemen der Granatan- und Tropanreihe, wo niemals eine *trans*-Verknüpfung zweier Ringe beobachtet wurde, war man bisher vielfach geneigt, eine solche überhaupt für unmöglich oder zum mindesten für sehr unwahrscheinlich zu halten. Diese Überzeugung kommt zuerst in theoretischen Arbeiten von Aschan[2]) Skraup[3]) und Piccinini[4]) zum Ausdruck und wurde dann von andern Forschern übernommen. Im Gegensatz dazu nehmen vor Mohr eigentlich nur Jacobson[5]) und Bredt[6]) einen vorsichtigeren Standpunkt ein. Jacobson lehnt zwar die *trans*-Verknüpfung zweier *carbocyclischer* Ringe ab, doch nur aus dem Grunde, weil er die Vorstellung Baeyers vom ebenen Bau der Polymethylenringe für experimentell erwiesen erachtet; bei heterocyclischen Verbindungen hält er sie für durchaus möglich. Für eine *iso*cyclische Verbindung hat zuerst Bredt[7]) am Modell eines ringhomologen Camphers die

---

[1]) J. pr. [2] 103, 316 (1922).
[2]) Acta Soc. Scient. Fennicae Tom. 21, 5 (1895); A. 316, 204 (1901).
[3]) B. 35, 3981 (1902).
[4]) G. 30, I, 125 (1900).
[5]) B. 35, 3984 (1902).
[6]) Wüllner-Festschrift (1905).
[7]) A. a. O. S. 110.

Digitized by Google

Möglichkeit einer *trans*-Verknüpfung zweier Ringe angenommen. Dann hat, wie bereits erwähnt, Mohr die Existenz eines *cis*- und *trans*-Dekahydronaphthalins vorausgesagt, und in enger Anlehnung an seine Vorstellungen sind eine Reihe weiterer Ringkombinationen in einer Arbeit von Windaus und Hückel[1]) theoretisch besprochen worden.

Die erörterten Fragen durch das Experiment zu entscheiden, ist bisher noch nicht versucht worden. Für die vorliegenden Arbeiten handelte es sich darum, zunächst über den am einfachsten erscheinenden Fall eines rein carbocyclischen Ringsystems Klarheit zu schaffen. Das ist die Prüfung der Voraussage Mohrs, wonach es ein *cis*- wie ein *trans*-Dekahydronaphthalin gibt, die beide spannungsfrei sind. Es gilt also, nach diesen beiden Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten zu suchen, und, wenn dies gelungen ist, weiter über den Spannungszustand der beiden Isomeren durch Feststellung von Gleichgewichten und durch Bestimmung der Verbrennungswärmen Aufschluß zu erhalten. Diese beiden Aufgaben sind durch die nachfolgenden Versuche als zum guten Teil gelöst zu betrachten. Die außerordentlich wichtige Bestimmung der Verbrennungswärmen hat Herr Professor Roth in Braunschweig freundlichst übernommen, wofür ich ihm meinen herzlichsten Dank sage.

In welchem Umfange die Beantwortung der hier aufgeworfenen Fragen durch die Versuche bereits durchgeführt ist, und was für weitere Fragestellungen sich aus den Versuchsergebnissen ergeben, soll in einer kurzen Zusammenfassung den eigentlichen Arbeiten vorausgeschickt werden.

Die nachfolgenden Untersuchungen beweisen *einwandfrei*, daß es zwei Dekahydronaphthaline gibt, deren Isomerie auf der von Mohr vorausgesagten *cis-trans*-Isomerie beruhen muß; von jedem der beiden Kohlenwasserstoffe leitet sich eine Reihe von Derivaten ab. Ein von jeder Hypothese freier Beweis dafür, welcher Reihe die *cis*-, und welcher die *trans*-Form des Dekahydronaphthalins zugrunde liegt, ist durch die vorliegenden Arbeiten noch nicht erbracht worden. Ein solcher soll später in ähnlicher, eindeutiger Weise geführt werden, wie es Skita[2])

[1]) Die Anwendung der Spannungstheorie auf das Ringsystem des Cholesterins. Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. Göttingen. Math.-phys. Kl. 1921.
[2]) B. **56**, 2235 (1923).

Digitized by Google

in gewissen Fällen für substituierte Cyclohexane getan hat. Die im folgenden gewählte Zuordnung der Bezeichnungen *cis* und *trans* ist auf Grund von Analogieschlüssen erfolgt, die einige Wahrscheinlichkeit für sich haben. Bei der katalytischen Hydrierung in 1,2-Stellung bisubstituierter aromatischer Stoffe entstehen in eisessigsaurer Lösung nach den bisherigen Erfahrungen ganz überwiegend die *cis*-Formen der entsprechenden Cyclohexanderivate. Daraufhin wird man geneigt sein, dem auf die gleiche Weise aus Naphthalin oder Tetralin erhaltenen Dekahydronaphthalin, bzw. den ebenso dargestellten Derivaten desselben die *cis*-Formel zuzuerteilen. Beim Abbau der letzteren kommt man, wie weiter unten gezeigt wird, zu hydroaromatischen Dicarbonsäuren, und zwar zu derselben sterischen Form, die wieder durch katalytische Hydrierung in saurer Lösung aus der aromatischen Muttersubstanz zu erhalten ist. Für die Hexahydrophthalsäure steht für die so dargestellte Form[1]) die *cis*-Formel nach dem Beweis von Werner[2]) einwandfrei (ohne die Hilfshypothese der verschiedenen Stabilität der Anhydride) fest; sie läßt sich mit Chlorwasserstoffsäure im Bombenrohr in die *trans*-Form umlagern. Überträgt man die hier gemachten Erfahrungen auf die Homologen, so kommt man wieder zu der bereits angenommenen Zuordnung der Bezeichnung *cis* und *trans* zu den beiden stereoisomeren Reihen des Dekahydronaphthalins. (Wie sehr freilich bei solchen Analogieschlüssen Vorsicht geboten ist, lehrt der Fall der in 1,3-Stellung substituierten Hexahydroisophthalsäure.[3]) Auch aus der Höhe der Schmelzpunkte der stereoisomeren Formen darf man nur mit Vorsicht auf die *cis*- oder *trans*-Form schließen: die *cis*- und *trans*-Cyclohexan-1-butter-2-carbonsäure haben denselben Schmelzpunkt (s. die dritte Arbeit!) Führt man aber auf der angegebenen Grundlage die Nomenklatur konsequent durch, wie es im folgenden geschehen ist, so findet man überall die physikalischen Eigenschaften in Übereinstimmung mit der Auwers-Skitaschen Regel[4]): Die *cis*-Formen haben höheren Siedepunkt, höhere Dichten und höheren Brechungsindex, aber niedrigere Molrefraktionen als die *trans*-Formen.

---

[1]) Willstätter, B. **51**, 776 (1918). [2]) B. **32**, 3046 (1899).
[3]) Perkin, Soc. **59**, 798 (1891); Villiger, A. **276**, 262 (1893).
[4]) A. **420**, 91 (1920).

Digitized by Google

Die Stabilitätsverhältnisse der beiden isomeren Reihen sind durch die Versuche dahin klargelegt, daß *cis-* und *trans*-Dekahydronaphthalin selbst wie deren Derivate im allgemeinen durchaus beständige Verbindungen sind. Es ist bisher nur ein, dafür aber um so wichtigerer Übergang von der einen in die andere Reihe gefunden worden: *cis*-α-Dekalon lagert sich sehr leicht, u. a. schon bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, *praktisch quantitativ, d. h. zu mindestens 95 Proc.*, in *trans*-α-Dekalon um. Auf Grund dieser einen Beobachtung, die der bekannten Umwandlung des *trans-* in das *cis*-Hexahydrophthalsäureanhydrid vollkommen zu entsprechen scheint, würde man früher sicher die Bezeichnungen *cis* und *trans* umgekehrt und dem instabilen α-Dekalon die *trans*-Formel gegeben haben, die nach Baeyer einem Modell mit starker Spannung entspricht. Die in der zweiten Abhandlung durchgeführte Überschlagsrechnung zeigt jedoch, daß schon bei einer Energiedifferenz von 2,5 bis 3 Cal pro Mol das Gleichgewicht so weit zu ungunsten der energiereicheren Form verschoben ist, daß sie praktisch nicht mehr vorhanden ist. Solche geringen Energiedifferenzen kommen aber auch bei Isomeren vor, in denen wir keine Spannung annehmen können, wie z. B. bei isomeren aliphatischen Kohlenwasserstoffen.[1]) Es ist also selbst die praktisch vollständige Umlagerung von Isomeren noch kein Beweis für das Vorhandensein erheblicher „Spannung" im Sinne von Baeyer bei einem derselben. Das gilt ebenso für das *α-Dekalon* wie für das *Hexahydrophthalsäureanhydrid*, und es soll in diesem Zusammenhange ausdrücklich ausgesprochen werden, daß die bekannte Umlagerung des letzteren bei dem Fehlen einer quantitativen Messung (der Bestimmung der Verbrennungswärmen der beiden isomeren Formen) *nicht* als ein Beweis für die Spannung der Ringkombination: Sechsring, in 1,2-Stellung *trans*-Fünfring angesehen werden kann. Ob tatsächlich die Umwandlungswärme der beiden Isomeren von der Größenordnung dieses Minimalbetrages von etwa 3 Cal ist, oder ob sie diesen Betrag erheblich überschreitet, kann bei der einseitigen Lage des Gleichgewichts nur durch Bestimmung der Verbrennungswärmen entschieden werden. Bisher konnten die beiden α-Dekalone noch nicht ver-

[1]) Ph. Ch. **99**, 402 (1922).

Digitized by Google

brannt werden; dagegen hat Herr Prof. Roth verschiedene Präparate von *cis-* und *trans*-Dekalin verbrannt, wonach ziemlich sicher eine Energiedifferenz von 3 Cal (berechnet auf den Gaszustand) in dem Sinne vorhanden zu sein scheint, daß das *cis*-Dekalin das energiereichere Isomere ist. Ob diese Differenz für verschiedene Derivate dieselbe bleibt, muß als noch unentschieden gelten, jedenfalls ist sie klein, und beim *cis-* und *trans-β*-Dekalon konnte bisher kein Unterschied der Verbrennungswärmen konstatiert werden.

Scheinen also auch die rein chemischen Tatsachen auf den ersten Blick in einer Weise gegen die Mohrsche Theorie des Dekahydronaphthalins zu sprechen, daß man sie früher deswegen wohl ohne Bedenken abgelehnt haben würde, so wird sie dagegen durch physikalisch-chemische Messungen und Überlegungen um so besser gestützt. Über die nach älteren Vorstellungen auffällige Tatsache, daß die hier als *trans*-Formen bezeichneten Verbindungen die energieärmeren und daher stabileren sind, wird erst dann zu diskutieren sein, wenn das Experiment über die Richtigkeit dieser Bezeichnungsweise entschieden haben wird.

Bei der Durchführung der nachfolgenden Arbeiten habe ich mich der Unterstützung von verschiedenen Seiten zu erfreuen gehabt. Die J. D. Riedel A. G. Berlin-Britz stellte mir in entgegenkommendster Weise Ausgangsmaterial in Form von verschiedenen hydrierten Naphthalinderivaten zur Verfügung. Das zur Durchführung der katalytischen Hydrierungen notwendige Platin überließ mir die *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft*, und der *Japanausschuß der Notgemeinschaft* ermöglichte mir die Anschaffung einer Hydrierungsapparatur nach Skita, mit der allein die rasche Herstellung größerer Mengen perhydrierter Naphthalinderivate durchzuführen war. Allen sage ich hier für diese Unterstützung meinen herzlichsten Dank.

1. Stereoisomere *β*-substituierte Dekaline.

(Mitbearbeitet von *Rudolf Mentzel.*)

Der Frage, ob es zwei im Sinne der *cis-trans*-Isomerie stereoisomere Dekahydronaphthaline gibt oder nicht, begegnet man bereits verschiedene Male in der Literatur, ohne daß es versucht worden ist, sie experimentell zu entscheiden. Das erste Mal taucht sie bei Mascarelli und Recusani[1]) auf, die zwei stereoisomere Dekahydro-*β*-naphthole in Händen hatten.

[1]) Atti R. Accad. d. Lincei, Roma [5] **20**, II, 223 (1911).

Digitized by Google

Auf Grund der damals herrschenden theoretischen Anschauungen lehnen sie in Analogie mit dem Campher und Tropan die Existenz eines *trans*-Dekahydronaphthalins rundweg ab. Viel später hat Willstätter[1]) den gleichen Standpunkt bei der Erörterung der räumlichen Verhältnisse der Perhydro-α-naphthylmethan-o-benzoesäure vertreten. Den entgegengesetzten Standpunkt verfochten hat nur Mohr[2]), doch findet sich bereits vor dessen Arbeiten einmal das Modell eines *trans*-Dekahydronaphthalinderivates in der Literatur. In einer unter der Leitung von Wienhaus ausgeführten Dissertation von v. Oettingen[3]) über die Hydrierung des Santonins, wobei 2 Stereoisomere entstanden, ist erwogen worden, ob deren Stereoisomerie auf *cis-trans*-Isomerie des Ringsystems beruhen könne. Von den vier theoretisch möglichen Isomeren erschienen Wienhaus und v. Oettingen die vom Modell des *trans*-Dekahydronaphthalins abgeleiteten nur deshalb möglicherweise weniger wahrscheinlich als die beiden andern, weil ihnen eine Anlagerung von Wasserstoff an die Doppelbindungen in *cis*-Stellung einleuchtender zu sein schien als eine solche in *trans*-Stellung, nicht aber etwa, weil ihnen eine *trans*-Verknüpfung der Ringe an sich unwahrscheinlich erschienen wäre. Wienhaus und v. Oettingen haben also als erste das Modell des *trans*-Dekahydronaphthalins angegeben, aber den Gedanken nicht weiter verfolgt.

Leroux[4]), der bisher als einziger Forscher mit einer größeren Anzahl von Derivaten des Dekahydronaphthalins gearbeitet hat, wirft die Frage nach der Stereoisomerie des zugrunde liegenden Ringsystems überhaupt nicht auf. Seine umfangreichen und sorgfältigen Untersuchungen lassen auch nicht die geringste Andeutung einer solchen erkennen. Als einziger Isomeriefall ist der des Dekahydro-β-naphthols bekannt, für das Leroux den Schmelzp. 75°, Ipatiew[5]) 99—100° angibt. Dieser ist von Mascarelli und Recusani[6]) „als ein besonderer Fall der Stereochemie" auf *cis-trans*-Isomerie der Hydroxyle, entsprechend der Isomerie beim Borneol und Isoborneol, zurück-

[1]) B. 54, 1420 (1921).
[2]) B. 55, 230 (1922); J. pr. [2] 98, 318 (1918).
[3]) Inauguraldissertation, Göttingen 1913.
[4]) A. ch. [8] 21, 458 (1910). [5]) B. 40, 1288 (1907).
[6]) A. a. O.

Digitized by Google

geführt worden; sie zerlegten das Produkt von Ipatiew in zwei Komponenten, die bei 75 bzw. 103° schmolzen. Experimentelle Beweise für ihre Annahme haben sie nicht erbracht, da sie die Existenz eines *trans*-Dekahydronaphthalins für ausgeschlossen hielten; sie haben es nämlich versäumt zu untersuchen, ob die beiden Isomeren bei der Oxydation die gleichen Oxydationsprodukte liefern.

Da das Nacharbeiten der Vorschriften von Leroux und Ipatiew für die Darstellung des β-Dekalols seinerzeit wegen Mangels geeigneter Apparaturen nicht möglich war, sollte zunächst ein synthetischer Weg zu β-substituierten Derivaten des *cis*- und *trans*-Dekalins führen. Gelang es, die *cis*- und *trans*-Form der Cyclohexan-1-essig-2-propionsäure zu bereiten, so mußten diese als 1,7-Dicarbonsäuren bei der Destillation mit Essigsäureanhydrid *cis*- bzw. *trans*-β-Dekalon liefern, wenn die Vorstellungen von Mohr zutreffend waren. Dieser synthetische Beweis war bisher nicht vollständig zu erbringen, denn es gelang nur eine der beiden stereoisomeren Formen der Säure herzustellen, und zwar die *cis*-Form (s. o.) durch katalytische Hydrierung der Phenylenessigpropionsäure; die *trans*-Form konnte bislang auf keinerlei Weise erhalten werden. Aus der *cis*-Cyclohexan-1-essig-2-propionsäure entsteht nun bei der Destillation mit Essigsäureanhydrid ein *cis*-β-Dekalon, das in seinen physikalischen Konstanten sich deutlich von dem von Leroux durch Oxydation des β-Dekalols vom Schmelzp. 75° dargestellten β-Dekalon unterscheidet, z. B. eine viel höhere Dichte, d_4^{20} = 1,005 gegenüber 0,975 besitzt. Auch chemisch erweist es sich als verschieden; bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol und ebenso bei katalytischer Reduktion entsteht ein Dekalol vom Schmelzp. 105°, während Leroux aus seinem β-Dekalon trotz Variation der Versuchsbedingungen immer nur Dekalol vom Schmelzp. 75° zurückerhielt. Die Konstitution des β-Dekalols vom Schmelzp. 105° kann weiterhin noch dadurch als bewiesen angesehen werden, daß es auch bei katalytischer Hydrierung von ac- und ar-β-Tetralol nach Willstätter bei gewöhnlicher Temperatur entsteht. Bei der Oxydation gibt es *cis*-β-Dekalon von gleichen Eigenschaften zurück. Seine Identität mit dem β-Dekalol von Ipatiew bzw. Mascarelli ist durch nachträgliche Wiederholung der Ipatiewschen Versuche sichergestellt.

Digitized by Google

Durch den Beweis der Verschiedenheit der beiden aus den Dekalolen vom Schmelzp. 105 und 75° erhaltenen Ketone wird die Mascarellische Annahme von *cis-trans*-Isomerie der Hydroxyle unhaltbar. Über die Art der Isomerie der beiden Ketone kann jedoch erst eine weitergehende Oxydation entscheiden. Die von Leroux und Ipatiew angegebenen Bildungsweisen ihrer Dekalole, die durch Hydrierung von β-Naphthol bei 150 bis 170° bzw. 220° erhalten wurden, bieten nämlich keine sichere Gewähr dafür, daß bei der Hydrierung das Kohlenstoffgerüst des Naphthalins erhalten geblieben ist, wenn auch nach den vielen bei der Hydrierung nach Sabatier gemachten Erfahrungen eine Umlagerung sehr unwahrscheinlich erscheint. Stehen nun die beiden Ketone wirklich im Verhältnis der *cis-trans*-Isomerie zueinander, so ist bei der Oxydation für jedes Keton die Möglichkeit zur Bildung zweier Säuren $C_{10}H_{16}O_4$, Cyclohexan-1,2-diessigsäure und Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure, vorhanden. Tritt während der Oxydation keine Umlagerung ein, so muß aus einem Keton die *cis*-, aus dem andern die *trans*-Form einer dieser beiden oder beider Säuren entstehen. Von der Cyclohexan-1,2-diessigsäure ist kürzlich die *cis*-Form vom Schmelzp. 163° von Coffey[1]) durch katalytische Hydrierung der Phenylendiessigsäure dargestellt worden; für die Cyclohexan-1,2-diessigsäure Leroux's vom Schmelzp. 167° steht die Struktur nicht einwandfrei fest. Dagegen kennt man die *cis*- wie die *trans*-Form der Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure[2]); erstere ist durch katalytische Hydrierung der Hydrozimt-o-carbonsäure bei gewöhnlicher Temperatur erhalten worden, letztere entsteht aus der *cis*-Form beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Bombenrohr, und beide geben bei der Destillation mit Essigsäureanhydrid Hexahydro-α-hydrindon.

Dekalol vom Schmelzp. 105° gibt nun, in alkalischer Lösung mit Permanganat in der Kälte oxydiert, ein Gemisch zweier Säuren vom Schmelzp. 101° und 159—161°, Dekalol vom Schmelzpunkt 75° unter den gleichen Bedingungen Säuren vom Schmelzpunkt 143° und 167°. Die bei 101° bzw. 143° schmelzenden Säuren erweisen sich durch den Mischschmelzpunkt als identisch mit *cis*- und *trans*-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure; die beiden

[1]) Rec. **42**, 387 (1923) (C. **1923**, III, 393).
[2]) B. **56**, 91 (1923).

Digitized by Google

andern Säuren müssen *cis-* und *trans*-Hexahydrophenylendiessigsäure sein. Damit steht für die Ketone *cis-trans*-Isomerie fest, und es entfallen damit die Möglichkeiten, ihre Isomerie durch Strukturisomerie (etwa mit einem Methyl-cyclo-pentanring) zu erklären.

Die Beweisführung wird durch nebenstehende Formelbilder veranschaulicht.

Nachdem die Art der Isomerie der beiden bekannten β-Dekalole als *cis-trans*-Isomerie des ihnen zugrunde liegenden Ringsystems erkannt war, lag es nahe, die Forderungen der Theorie auch in Hinsicht auf die *Zahl* der möglichen Isomeren zu prüfen. β-Dekalol enthält drei asymmetrische Kohlenstoffatome, es gibt also acht optisch aktive und 4 Racemformen, die alle darstellbar sein müssen, und von denen nicht, wie beim Borneol, 2 Paare optischer Antipoden aus sterischen Gründen fortfallen, was Mascarelli und Recusani angenommen hatten. Dem racemischen *cis-* wie dem *trans-*β-Dekalon müssen also je zwei racemische Alkohole entsprechen, und ebenso je 2 Amine. Die Versuche zu ihrer Darstellung sind noch nicht abgeschlossen; von den vier theoretisch möglichen Aminen sind bisher drei, zwei der *trans-* und eins der *cis*-Reihe dargestellt worden; auch bei den Alkoholen ist die Existenz von mehr als 2 Stereoisomeren sichergestellt, doch sind die andern Isomeren noch nicht in ganz reinem Zustande erhalten worden.

Beschreibung der Versuche.

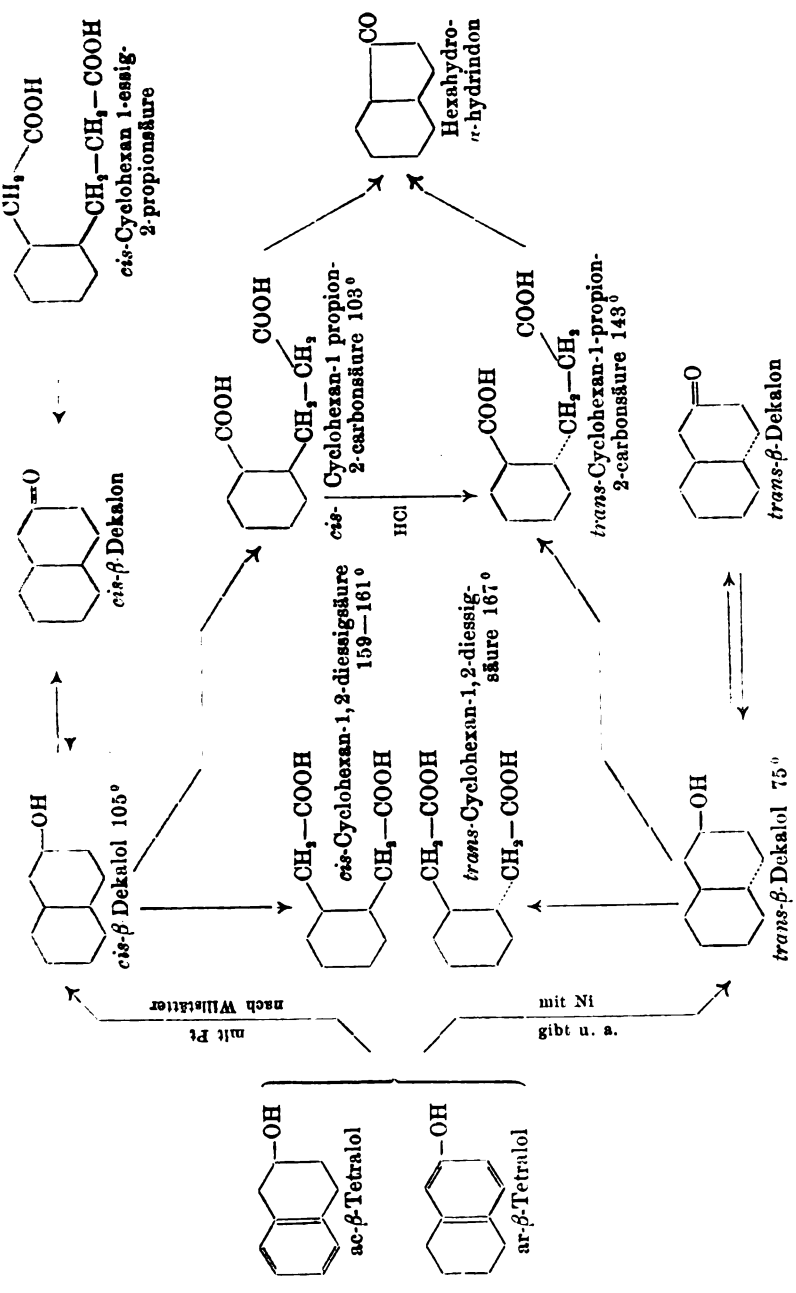
Synthese des cis-β-Dekalons.

cis-Cyclohexan-1-essig-2-propionsäure. Diese Säure ist inzwischen von Helfer[1]) durch katalytische Hydrierung von Phenylenessigpropionsäure erhalten und beschrieben worden. Seine Angaben weichen aber von meinen Beobachtungen zum Teil etwas ab. Die katalytische Hydrierung kann mit viel weniger Platinmohr, als Helfer angibt, recht rasch durchgeführt werden.

22,07 g Phenylenessigpropionsäure (aus 2,3-Oxynaphthoesäure)[2]) mit 120 ccm Eisessig und 1,7 g Platinmohr (nach Willstätter) nahmen in

[1]) Einhorn u. Lumsden, A. **286**, 257 (1895).
[2]) Helv. **6**, 795 (1923).

Digitized by Google



Digitized by Google

60 Stunden bei 18° die berechnete Menge, 7450 ccm, Wasserstoff auf. Aktivieren mit Luft erwies sich hier, wie bei einem zweiten Versuch (33 g Säure, 170 ccm Eisessig, 0,88 g Platin), als *nicht* erforderlich.

Der Schmelzpunkt liegt zunächst nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Aceton bei 103°, läßt sich aber schließlich bis auf 109—110° (Helfer 106—107°) bringen. Aus den Mutterlaugen erhaltene Fraktionen schmelzen viel niedriger, bis 85° herab. Fast einheitlich, aber langsamer, erhält man die Säure beim Hydrieren in wäßriger Suspension oder bei der Hydrierung des Kaliumsalzes:

1,05 g Säure, 18 ccm Wasser, 0,3 g Platin in 11 Stunden.
1,01 g „ 22 ccm „ 0,4 g „ 0,54 g KOH in 10 Stunden hydriert.

0,1726 g Subst.: 0,3918 g CO_2, 0,1344 g H_2O.

$C_{11}H_{18}O_4$. Ber. C 61,65 H 8,47
Gef. „ 61,82 „ 8,71.

Diäthylester: Siedep.$_{760}$ 315—320°, Siedep.$_{20}$ 183° (Helfer Siedep.$_{15}$ 191—192°).

Dianilid, durch 2stündiges Kochen von 3,5 g Säure mit 8 ccm Anilin, Schmelzp. 163° aus Methyl- und Äthylalkohol.

0,1051 g Subst.: 7,4 ccm N_2 (18°, 736 mm).

$C_{23}H_{28}O_2N_2$ Ber. N 7,72 Gef. N 8,00.

Versuche, die *trans*-Säure durch Umlagerung mit konz. Salzsäure im Bombenrohre bei 180° oder 200° zu gewinnen, blieben erfolglos [1])

Ebensowenig gelang es, die Salicylsäurespaltung der 2,3-Tetralsalicylsäure herbeizuführen, die möglicherweise zur *trans*-Säure hätte führen können; es wurde fast nur unveränderte Tetralsalicylsäure zurückerhalten.

cis-β-Dekalon aus cis-Cyclohexan-1-essig-2-propionsäure.

20 g *cis*-Säure wurden in einer Retorte mit 50 ccm Essigsäureanhydrid übergossen; das Essigsäureanhydrid wurde bei 140—180° im Luftbade abdestilliert. Die Hauptmenge des Ketons ging zwischen 210—260° über, während der Retorteninhalt braun wurde und Kohlendioxyd entwickelte. Ausbeute 10 g Rohprodukt; aus dem Retortenrückstand ließ sich mit Wasser unveränderte Säure wiedergewinnen. Schmelzp. 109 bis 110° (Mischprobe).

Nach der Reinigung über das Semicarbazon zeigte das so gewonnene Keton folgende Konstanten:

Siedep.$_{26}$ 128°. $d_4^{20} = 1{,}0038$. $n_D^{20} = 1{,}49265$; $n_\alpha = 1{,}49041$, $n_\beta = 1{,}49947$, $n_\gamma = 1{,}50534$.

[1]) Anm. bei der Korrektur: Zu der gegenteiligen Behauptung Eisenlohrs (B. 57, 1643, 1924) vgl. die Anm. am Schluß der Gesamtarbeit.

Digitized by Google

Beob.	M_D 44,02	M_α 43.85	M_β 44,55	M_γ 44,98	$M_\gamma - M_\alpha$ 1,13
Ber.	43,99	43,80	44,47	44,88	1,08

0,1079 g Subst.: 0,3116 g CO_2, 0,0995 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O$	Ber. C 78,88	H 10,60
	Gef. „ 78,78	„ 10,32.

Das *Semicarbazon*, Schmelzpunkt unter Zersetzung 182—183°, ist ziemlich löslich in Alkohol.

0,0526 g Subst.: 0,1219 g CO_2, 0,0424 g H_2O. — 0,1609 g Subst.: 28,6 ccm N_2 (15,5°, 740 mm).

$C_{11}H_{19}ON_3$	Ber. C 63,15	H 9,16	N 20,09
	Gef. „ 63,18	„ 9,04	„ 20,38.

Das *Oxim*, das mit Natriummethylat als Kondensationsmittel oder aus einer methylalkoholischen Lösung des β-Dekalons mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung gleicher Teile Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat entsteht, ist ein zähes, klebriges Öl, das bei 161—165°, 16 mm siedet und auch nach der Destillation nicht krystallisiert.

cis-β-Dekalon aus cis-β-Dekalol durch Oxydation.

20 g *cis*-β-Dekalol, Schmelzp. 105°, in 60 ccm Eisessig gelöst, werden mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 10 g Chromsäure oxydiert, das Keton mit Wasserdampf übergetrieben, in das Semicarbazon übergeführt und daraus durch Kochen mit Oxalsäure wiedergewonnen. Das so gereinigte Keton erstarrt in einer Äther–Kohlensäuremischung nur sehr langsam krystallin, ist aber einheitlich, denn es bleibt in einer Kältemischung fest und schmilzt bei −14°.

Schmelzp. −14°. Siedep$_{755}$ 247°. $d_4^{21} = 1{,}0039$, $n_D^{21} = 1{,}49180$.
M_D 43,95, ber. 43,99.

cis-β-Dekalol. Schmelzp. 105°.

Aus *cis*-β-Dekalon. Die Reduktion des synthetischen wie des durch Oxydation gewonnenen Ketons mit Natrium in alkoholischer Lösung (1 g Keton : 1 g Natrium : 15 ccm Alkohol) gibt neben geringen Mengen öliger Produkte und hochsiedenden Kondensationsprodukten *cis*-β-Dekalol. Viel glatter entsteht es durch katalytische Hydrierung: 1,3 g Dekalon in 4 ccm Eisessig mit 0,2 g Platinmohr nahmen in $2^1/_2$ Stunden die berechnete Menge Wasserstoff auf. Nach dem Neutralisieren erstarrte das abgeschiedene Öl fast augenblicklich zu Krystallen vom Schmelzpunkt 105° (Mischprobe).

Digitized by Google

60 Stunden bei 18° die berechnete Menge, 7450 ccm, Wasserstoff auf. Aktivieren mit Luft erwies sich hier, wie bei einem zweiten Versuch (33 g Säure, 170 ccm Eisessig, 0,88 g Platin), als *nicht* erforderlich.

Der Schmelzpunkt liegt zunächst nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Aceton bei 103°, läßt sich aber schließlich bis auf 109—110° (Helfer 106—107°) bringen. Aus den Mutterlaugen erhaltene Fraktionen schmelzen viel niedriger, bis 85° herab. Fast einheitlich, aber langsamer, erhält man die Säure beim Hydrieren in wäßriger Suspension oder bei der Hydrierung des Kaliumsalzes:

1,05 g Säure, 18 ccm Wasser, 0,3 g Platin in 11 Stunden.
1,01 g „ 22 ccm „ 0,4 g „ 0,54 g KOH in 10 Stunden hydriert.

0,1726 g Subst.: 0,3918 g CO_2, 0,1344 g H_2O.

$C_{11}H_{18}O_4$. Ber. C 61,65 H 8,47
Gef. „ 61,82 „ 8,71.

Diäthylester: Siedep.$_{760}$ 315—320°, Siedep.$_{20}$ 183° (Helfer Siedep.$_{15}$ 191—192°).

Dianilid, durch 2 stündiges Kochen von 3,5 g Säure mit 8 ccm Anilin, Schmelzp. 163° aus Methyl- und Äthylalkohol.

0,1051 g Subst.: 7,4 ccm N_2 (18°, 736 mm).

$C_{23}H_{28}O_2N_2$ Ber. N 7,72 Gef. N 8,00.

Versuche, die *trans*-Säure durch Umlagerung mit konz. Salzsäure im Bombenrohre bei 180° oder 200° zu gewinnen, blieben erfolglos [1])

Ebensowenig gelang es, die Salicylsäurespaltung der 2,3-Tetralsalicylsäure herbeizuführen, die möglicherweise zur *trans*-Säure hätte führen können; es wurde fast nur unveränderte Tetralsalicylsäure zurückerhalten.

cis-β-Dekalon aus cis-Cyclohexan-1-essig-2-propionsäure.

20 g *cis*-Säure wurden in einer Retorte mit 50 ccm Essigsäureanhydrid übergossen; das Essigsäureanhydrid wurde bei 140—180° im Luftbade abdestilliert. Die Hauptmenge des Ketons ging zwischen 210—260° über, während der Retorteninhalt braun wurde und Kohlendioxyd entwickelte. Ausbeute 10 g Rohprodukt; aus dem Retortenrückstand ließ sich mit Wasser unveränderte Säure wiedergewinnen. Schmelzp. 109 bis 110° (Mischprobe).

Nach der Reinigung über das Semicarbazon zeigte das so gewonnene Keton folgende Konstanten:

Siedep.$_{16}$ 128°. $d_4^{20} = 1{,}0038$. $n_D^{20} = 1{,}49265$; $n_\alpha = 1{,}49041$, $n_\beta = 1{,}49947$, $n_\gamma = 1{,}50534$.

[1]) Anm. bei der Korrektur: Zu der gegenteiligen Behauptung Eisenlohrs (B. 57, 1643, 1924) vgl. die Anm. am Schluß der Gesamtarbeit.

Digitized by Google

Beob.	M_D 44,02	M_α 43.85	M_β 44,55	M_γ 44,98	$M_\gamma - M_\alpha$ 1,13
Ber.	43,99	43,80	44,47	44,88	1,08

0,1079 g Subst.: 0,3116 g CO_2, 0,0995 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O$	Ber. C 78,88	H 10,60
	Gef. „ 78,78	„ 10,32.

Das *Semicarbazon*, Schmelzpunkt unter Zersetzung 182—183°, ist ziemlich löslich in Alkohol.

0,0526 g Subst.: 0,1219 g CO_2, 0,0424 g H_2O. — 0,1609 g Subst: 28,6 ccm N_2 (15,5°, 740 mm).

$C_{17}H_{19}ON_3$	Ber. C 63,15	H 9,16	N 20,09
	Gef. „ 63,18	„ 9,04	„ 20,38.

Das *Oxim*, das mit Natriummethylat als Kondensationsmittel oder aus einer methylalkoholischen Lösung des β-Dekalons mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung gleicher Teile Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat entsteht, ist ein zähes, klebriges Öl, das bei 161—165°, 16 mm siedet und auch nach der Destillation nicht krystallisiert.

cis-β-Dekalon aus cis-β-Dekalol durch Oxydation.

20 g *cis*-β-Dekalol, Schmelzp. 105°, in 60 ccm Eisessig gelöst, werden mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 10 g Chromsäure oxydiert, das Keton mit Wasserdampf übergetrieben, in das Semicarbazon übergeführt und daraus durch Kochen mit Oxalsäure wiedergewonnen. Das so gereinigte Keton erstarrt in einer Äther-Kohlensäuremischung nur sehr langsam krystallin, ist aber einheitlich, denn es bleibt in einer Kältemischung fest und schmilzt bei −14°.

Schmelzp. −14°. Siedep$_{755}$ 247°. $d_4^{21} = 1{,}0039$, $n_D^{21} = 1{,}49180$.
M_D 43,95, ber. 43,99.

cis-β-Dekalol. Schmelzp. 105°.

Aus *cis*-β-Dekalon. Die Reduktion des synthetischen wie des durch Oxydation gewonnenen Ketons mit Natrium in alkoholischer Lösung (1 g Keton : 1 g Natrium : 15 ccm Alkohol) gibt neben geringen Mengen öliger Produkte und hochsiedenden Kondensationsprodukten *cis*-β-Dekalol. Viel glatter entsteht es durch katalytische Hydrierung: 1,3 g Dekalon in 4 ccm Eisessig mit 0,2 g Platinmohr nahmen in $2^1/_2$ Stunden die berechnete Menge Wasserstoff auf. Nach dem Neutralisieren erstarrte das abgeschiedene Öl fast augenblicklich zu Krystallen vom Schmelzpunkt 105° (Mischprobe).

Digitized by Google

Durch katalytische Hydrierung. 1. von ar-β-Tetralol. 50 g ar-β-Tetralol in 120 ccm Eisessig wurden mit 5 g Platinmohr nach Willstätter in 24 Stunden hydriert. Das enstandene *cis*-β-Dekalol war fast rein, nennenswerte Mengen Kohlenwasserstoff hatten sich nicht gebildet. Bei Wiederholung des Versuches verlief die Hydrierung langsamer, aber noch erheblich rascher als die des ac-β-Tetralols.

2. von ac-β-Tetralol. 10,5 g ac-β-Tetralol, nach dem Verfahren von Straus[1]) dargestellt, wurden in 20 ccm Eisessig mit 0,6 g Platin in 8 Tagen hydriert. Schmelzpunkt des Rohproduktes 104°, also ebenfalls fast rein. Die Hydrierung eines technischen ac-β-Tetralols verlief ebenso, also viel langsamer als die des ar-Tetralols.

3. von ar-β-Tetralol nach Skita. 50 g Tetralol wurden mit kolloidalem Platin mit Gummi arabicum als Schutzkolloid und Platinchlorwasserstoffsäure in wäßriger Lösung oder unter Zusatz von Eisessig bei 50° in 3—7 Stunden hydriert, je nach der Menge des Platins (3—5,5 g) und dessen Wirksamkeit. Das Hauptprodukt ist auch hier *cis*-β-Dekalol, das auf diese Weise am raschesten in größerer Menge zu gewinnen ist. Daneben entstehen aber noch stereoisomere Alkohole, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, dann bildet sich zu etwa 30 Proc. Dekalin und in neutraler Lösung gelegentlich auch Dekalon. Die Bedingungen, unter denen sich diese Verbindungen bilden, sind aber noch nicht genügend festgelegt, da auch ganz gleiche Ansätze gelegentlich andere Mengenverhältnisse der Reaktionsprodukte ergaben. Deshalb wird auf die Wiedergabe der Einzelversuche an dieser Stelle verzichtet. Auch bei Hydrierung von β-Naphthol und ac-β-Tetralol nach Skita entsteht hauptsächlich *cis*-β-Dekalol.

4. von ac-β-Tetralol mit Nickel im Schüttelautoklaven bei 150 bis 170° und 40—80 Atm. Dies unter ähnlichen Bedingungen wie Ipatiew arbeitende Verfahren liefert gewöhnlich ein dessen Angaben entsprechendes flüssiges Produkt, aus dem *cis*-β-Dekalol auskrystalliert (s. w. u.).

Das *cis*-β Dekalol bildet feine weiche Nädelchen (aus Petroläther) und ist bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie geruchlos.

0,1081 g Subst.: 0,3476 g CO_2, 0,0999 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O$	Ber.	C 77,86	H 11,74
	Gef.	„ 77,64	„ 11,40.

Phenylurethan, Schmelzp. 134°, Nadeln aus Alkohol.

0,1552 g Subst.: 7,1 ccm N_2 (20°, 744 mm).

$C_{17}H_{23}O_2N$ Ber. N 5,13 Gef. N 5,21.

Benzoat, Schmelzp. 57—58°.

0,0820 g Subst.: 0,2384 g CO_2, 0,0606 g H_2O.

$C_{17}H_{22}O_2$	Ber.	C 79,03	H 8,58
	Gef.	„ 79,21	„ 8,46.

Ein saurer Phthalsäureester wurde nicht in festem Zustande erhalten.

[1]) B. 54, 59 (1921).

Digitized by Google

Oxydation des cis-β-Dekalols zur cis-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure und cis-Cyclohexan-1,2-diessigsäure.

0,55 g *cis*-Dekalol wurden mit einer Lösung von 1,5 g Permanganat und 0,3 g Kaliumhydroxyd in 45 ccm Wasser unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Nach 2 Tagen war das Permanganat entfärbt; etwas Dekalol war unangegriffen geblieben. Die sauren Oxydationsprodukte lassen sich durch Umkrystallisieren aus Wasser leicht in zwei Fraktionen zerlegen: Leicht löslicher Anteil fällt leicht ölig aus, wird aus wäßrigem Aceton umkrystallisiert, Schmelzp. 101°, Mischschmelzpunkt mit *cis*-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure aus Hydrozimto-carbonsäure (Schmelzp. 103°) 101°. Schwer löslicher Anteil, Schmelzp. 159° (Sintern)—161° (aus Wasser). Die gleichen Säuren werden, aber in schlechterer Ausbeute, bei der Oxydation mit Salpetersäure erhalten und entstehen auch bei der Oxydation des Dekalols zum Dekalon mit Chromsäure als Nebenprodukte.

cis-β-Dekalylamin.

13 g Dekalonoxim, 70 ccm Eisessig, 1 g Platin als Gummiarabicumkolloid, 100 ccm Wasser und 15 ccm konz. Salzsäure nahmen bei Zimmertemperatur unter 2—3 Atm. Überdruck in 2 Stunden 2,4 Liter Wasserstoff statt der berechneten 3,4 Liter auf. Aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit wurde das entstandene Gemisch von Amin, Keton und Alkohol mit Wasserdampf destilliert, Keton und Alkohol, die die Hauptmenge des Destillats ausmachten, nach dem Ansäuern ausgeäthert; der wieder alkalisch gemachten Flüssigkeit wurde das Amin mit Äther entzogen und nach dessen Verjagen mit Essigsäureanhydrid auf die *Acetylverbindung* verarbeitet. Diese schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Aceton bei 154—155°; auch nach öfterem Umkrystallisieren veränderte sich der Schmelzpunkt nicht.

Durch alkalische Reduktion. 10 g Oxim, in 400 ccm Alkohol gelöst, wurden mit 20 g Natrium reduziert; Ausbeute 7 g rohes Amin. Die in essigsaurer Lösung mit Essigsäureanhydrid dargestellte Acetylverbindung war nicht ganz so rein wie die aus dem katalytisch bereiteten Amin; nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Aceton lag der Schmelzpunkt bei 153—154° (Mischschmelzpunkt ebenso).

Digitized by Google

0,3481 g Subst.: 0,9436 g CO_2, 0,3422 g H_2O. — 0,2683 g Subst.: 17,2 ccm N_2 (18°, 748 mm).

$C_{11}H_{21}ON$	Ber.	C 73,85	H 10,77	N 7,18
	Gef.	„ 73,93	„ 11,00	„ 7,25.

trans-β-Dekalol. Schmelzp. 75°.

Die katalytische Hydrierung des ac-Tetrahydro-β-naphthols mit Nickel als Katalysator gibt, bei 150—170° im Schüttelautoklaven durchgeführt, neben Kohlenwasserstoff ein flüssiges Dekalol von ausgesprochenem Geruch, das nach längerem Stehen Krystalle vom ungefähren Schmelzp. 100° absetzt, die aus viel *cis* β-Dekalol und sehr wenig *trans*-β-Dekalol bestehen. Das entspricht den Angaben, die Ipatiew[1]) über das aus β-Naphthol durch Hydrierung mit Nickeloxyd als Katalysator gewonnene Dekalol macht. Der Ersatz von Nickel durch reines Nickeloxyd oder etwas kupferhaltiges Nickeloxyd änderte im allgemeinen an dem Ergebnis der Hydrierung nichts; häufig tritt neben Kohlenwasserstoff und Alkohol auch Keton auf. Einmal entstand kein *cis*-β-Dekalol, sondern ziemlich reines *trans*-β-Dekalol. Zuweilen gelingt es auch, direkt vom β-Naphthol zu dessen Dekahydroverbindung zu gelangen, die dann noch von Tetrahydroderivaten begleitet ist. Meist erhält man jedoch aus β-Naphthol ac- und ar-β-Tetralol (neben Tetralin und Dekalin) in wechselnden Mengenverhältnissen, gewöhnlich, aber nicht immer, überwiegt das ac-Derivat, von einer ausschließlichen Bevorzugung des substituierten Kerns, wie bei der Hydrierung mit Natrium und Amylalkohol, bei der nur Spuren ar-Tetralol entstehen, kann also nicht die Rede sein. Die Richtung, nach welcher die Hydrierung verläuft, hat man also bisher weder beim β-Naphthol, noch beim β-Tetralol in der Hand. Von der Firma J. D. Riedel zur Verfügung gestelltes Dekalol verhielt sich wie das Ipatiewsche Produkt, doch bei einem Präparat bestanden die in strenger Winterkälte abgeschiedenen Krystalle nicht aus *cis*-β-Dekalol, sondern aus einem bei 34 bis 36° schmelzenden Alkohol von charakteristischem Geruch, der aber noch nicht ganz rein erhalten wurde.

Im flüssigen Dekalol liegt zweifelsohne ein Gemisch von mehr als zwei Isomeren vor, denn die beiden bekannten De-

[1]) B. 40, 1288 (1907).

Digitized by Google

kalole vom Schmelzp. 105° und 75° verflüssigen sich gegenseitig nicht, sondern die Gemische beider schmelzen nur bis etwa 58° herab. Da nun die Reduktion des Dekalons nach den Erfahrungen von Leroux[1]) und nach den am *cis*-β-Dekalon gemachten Versuchen überwiegend nur zu einem der beiden möglichen stereoisomeren Alkohole führt, wurde das flüssige Dekalol zum Dekalon oxydiert und dieses wieder zum Dekalol reduziert.

„Technisches" Dekalon aus flüssigem Dekalol, $d_4^{20} = 0{,}987$ bis 0,988 wurde in Portionen von je 10 g in 150 ccm Alkohol mit je 10 g Natrium reduziert und das Reaktionsprodukt in der üblichen Weise aufgearbeitet. Aus 95 g wurden so 75 g einer konstant siedenden Hauptfraktion, $Siedep._{45}$ 145° aufgefangen; bei 195° gingen noch etwa 5 g einer gelben Flüssigkeit über. Im Laufe einiger Tage wurde etwa die Hälfte der Hauptfraktion krystallin. Von den letzten, gesondert aufgefangenen 10 g bestanden die Krystalle vorwiegend aus *cis*-β-Dekalol, die aus den restlichen 65 g ausgefallenen Krystalle, etwa 30 g, wurden abgesogen, mit kaltem Petroläther gewaschen und oftmals aus niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert, in dem das *cis*-β Dekalol schwerer löslich ist als sein Isomeres[2]); an reinen Fraktionen wurden so etwa 10 g *trans*-Dekalol, Schmelzp. 75°, prachtvolle klare Prismen, und etwas *cis*-Dekalol gewonnen. Die von den Krystallen befreiten Mutterlaugen bleiben ein viscoses Öl, das man wieder oxydieren und reduzieren kann, um weiteres *cis*- und *trans*-Dekalol daraus zu gewinnen.

Die Krystallform des *trans*-β-Dekalols ist charakteristisch: Rechtwinklige Vierecke mit etwas abgestumpften Ecken.

trans-β-Dekalon.

Das Keton wurde dargestellt wie sein *cis*-Isomeres durch Oxydation des *trans*-β-Dekalols, Schmelzp. 75°; die Oxydation verläuft aber viel langsamer als bei jenem. Das über das Semicarbazon gereinigte Keton erstarrt leicht in einer gewöhnlichen Kältemischung und schmilzt bei +6°. Im übrigen stimmen seine physikalischen Konstanten vorzüglich mit den Angaben von Leroux (in Klammern):

[1]) A. a. O. S. 528.

[2]) Mascarelli u. Recusani, a. a. O.

Digitized by Google

Schmelzp. + 6°. Siedep.$_{755}$ 241° (240). Siedep.$_{80}$ 126°. $d_4^{15,7}$ = 0,9797 (d^{16} = 0,979), daraus d_4^{20} = 0,975, n_D^{19} = 1,48088 (d_D^{6} = 1,4834).

M_D 44,34 (44,36), ber. 43,99, E M_D +0,35 (+0,37); E Σ_D +0,22.

Der Siedepunkt ist unter den gleichen Bedingungen[1]) wie beim *cis*-Isomeren bestimmt und um 6° niedriger. Der Geruch ist wenig, aber doch merklich von dem des *cis*-Dekalons verschieden; *trans*-Dekalon riecht etwas stumpf, *cis*-Dekalon etwas süßlicher.[2])

Das *Semicarbazon*, Schmelzp. 192—193° unter Zersetzung (Leroux 195°), ist bedeutend schwerer löslich in Alkohol als das *cis*-Isomere; Mischschmelzpunkt mit diesem 181—182°. *Oxim*, Schmelzp. 76° (Leroux ebenso). Es bildet wie das *trans*-β-Dekalol prachtvolle klare Tafeln, aber von sechseckigem Umriß.

Das „technische" Dekalon ist seiner Dichte nach ein Gemisch von etwa 60 Proc. *trans*- und 40 Proc. *cis*-Dekalon. Semicarbazon, Schmelzpunkt 182—183°, Oxim ölig.

Katalytische Hydrierung des trans-β-Dekalons.

0,35 g *trans*-β-Dekalon in 2,5 ccm Eisessig mit 0,12 g Platinmohr nahmen in 1 Stunde die berechnete Menge Wasserstoff auf. Nach dem Neutralisieren des Eisessigs scheidet sich ein deutlich riechendes Öl ab, das nur langsam zu Krystallen vom unscharfen Schmelzp. 38—44° erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther läßt sich daraus *trans*-β-Dekalol, Schmelzpunkt 75° isolieren.

Aus den Mutterlaugen kommen mit wäßrigem Methylalkohol Krystalle heraus, deren Schmelzpunkt auf 36° gebracht werden konnte, und die mit denen einmal aus flüssigem Dekalol isolierten identisch sind (Mischschmelzpunkt). Ihre Einheitlichkeit steht aber noch nicht einwandfrei fest.

Oxydation des trans-β-Dekalols, Schmelzp. 75°, zu trans-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure und trans-Cyclohexan-1,2-diessigsäure.

2 g fein gepulvertes *trans*-Dekalol wurden mit einer Lösung von 5,5 g Permanganat und 1,1 g Kaliumhydroxyd in 170 ccm Wasser oxydiert. Das Permanganat war erst nach 48-stündigem Schütteln entfärbt. Die in guter Ausbeute entstandenen Oxy-

[1]) Wallach, A. **437**, 192 (1924).

[2]) Die in der Literatur sich findende Angabe, daß β-Dekalon einen *unangenehmen* Geruch besitzt, ist falsch. Aus dem Referat im C. **1905**, II, 486 ist sie in das Lehrbuch der alicyclischen Verbindungen von Aschan (S. 1044) übergegangen. In der Originalarbeit (C. r. **141**, 46 [1905]; A. ch. [8] **21**, 526 [1910]) schreibt Leroux aber nur: Geruch viel weniger angenehm als sein α-Isomeres — d. h. aber nicht unangenehm.

Digitized by Google

dationsprodukte ließen sich durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser in eine sehr schwer lösliche Säure vom Schmelzpunkt 167°, prächtige Nadeln, die schätzungsweise $^2/_3$ des Säuregemisches ausmachte, und in eine leichter lösliche vom Schmelzp. 143° trennen. Letztere gab mit *trans*-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure (durch Umlagerung der *cis*-Form erhalten) *keine* Schmelzpunktsdepression. Die Säure, vom Schmelzpunkt 167°, ist wohl mit der Leroux schen Hexahydrophenylendiessigsäure identisch. Dieselben Säuren finden sich in den sauren Anteilen der Chromsäureoxydation des *trans*-β-Dekalols.

Säure, Schmelzp. 143°: 3,244 mg Subst.: 7,122 mg CO_2, 2,38 mg H_2O.
Säure, Schmelzp. 167°: 3,317 mg Subst.: 7,728 mg CO_2, 2,46 mg H_2O.
$C_{10}H_{16}O_4$ Ber. C 59,96 H 8,06
Gef. „ 59,91, 59,49 „ 8,21, 8,31.

trans-β-*Dekalylamin.*

Leroux erhielt durch Reduktion des *trans*-Dekalonoxims ein Amin, das er durch eine bei 173° schmelzende Acetylverbindung charakterisierte. Bei der katalytischen Hydrierung entsteht eine stereoisomere Form.

trans-Dekalonoxim, Schmelzp. 76°, nimmt in Eisessiglösung mit Platinmohr als Katalysator rasch die berechnete Menge Wasserstoff auf. Das entstandene Amin wird mit Essigsäureanhydrid in seine Acetylverbindung überführt, die auf Zusatz von Wasser erst ölig ausfällt. Erst nach 10maligem Umkrystallisieren aus wäßrigem Aceton ändert sich der Schmelzpunkt nicht mehr: 128—129°.

4,126 mg Subst.: 0,263 ccm N_2 (21°, 745 mm).
$C_{12}H_{23}ON$ Ber. N 7,18 Gef. N 7,25.

2. Stereoisomere α-substituierte Dekaline;

von *Walter Hückel* und *Ewald Brinkmann.*

Die Untersuchungen über α-substituierte Dekaline wurden in Angriff genommen, um festzustellen, ob, was zu erwarten war, dieselben Isomerieverhältnisse statthaben, wie in der β-Reihe, und ob, was von weitergehender Wichtigkeit ist, sich ein Übergang von der *cis*- in die *trans*-Reihe würde verwirklichen lassen, der bei β-substituierten Dekalinen nicht beobachtet wurde. Ein solcher Übergang von einer Reihe in die andere

Digitized by Google

war beim α-Dekalon deshalb zu vermuten, weil auch sonst bei Verbindungen, die eine CO-Gruppe unmittelbar am Ring enthalten, Umlagerung in stereoisomere Formen durchgeführt werden kann, wie das für hydroaromatische Mono- und Dicarbonsäuren, oder auch für das Hexahydrophthalsäureanhydrid bekannt ist; steht dagegen eine CH_2-Gruppe dazwischen, wie beim β-Dekalon, so ist keine Umlagerung möglich.

Als einzige Verbindungen in der Reihe des α-substituierten Dekalins sind bisher von Leroux[1]) beschrieben ein α-Dekalol vom Schmelzp. 62°, das er aus α-Naphthol durch katalytische Hydrierung nach Sabatier gewonnen hat, ein α-Dekalon vom Schmelzp. 32°, durch Oxydation des Dekalols erhalten, und ein Dekalylamin, dargestellt durch alkalische Reduktion des Dekalonoxims. Schroeter[2]) hat die Hydrierung des α-Naphthols im Autoklaven mit nickelhaltigen Katalysatoren nur bis zur Tetrahydrostufe beschrieben, er erhielt dabei ar-α-Tetralol und α-Tetralon. Aus letzterem läßt sich leicht[3]) ac-α-Tetralol darstellen.

Da nach den in der β-Reihe gemachten Erfahrungen bei der Perhydrierung nach dem technischen Verfahren komplizierte Stereoisomerengemische entstehen, während die Hydrierung nach Willstätter nahezu einheitliche Produkte liefert, wurden die beiden Tetralole dieser Hydrierung bei gewöhnlicher Temperatur unterworfen. Wie in der β-Reihe wurde in beiden Fällen die Bildung nur eines Dekalols vom Schmelzp. 93° beobachtet. Während das ar-α-Tetralol sich nahezu quantitativ zum Alkohol hydrieren läßt, spaltet das ac-α-Tetralol zu etwa einem Drittel Wasser ab, so daß neben dem Dekalol, Schmelzp. 93°, Kohlenwasserstoff entsteht, und zwar *cis*-Dekalin neben wenig *trans*-Dekalin.

Bei der Oxydation des so erhaltenen Dekalols entsteht ein Keton, das nach der Reinigung über das Semicarbazon und nachfolgender Zerlegung mit Oxalsäure sich als uneinheitlich erweist und zum Teil krystallisiert. Die festen Anteile schmelzen bei 33° und sind identisch mit dem Dekalon von Leroux. Erfolgt aber die Reinigung des Ketons über die Bisulfitver-

---

[1]) A. ch. [8], **21**, 458 (1910).
[2]) B. **54**, 57 (1921).
[3]) A. **426**, 1 (1922).

Digitized by Google

bindung, die mit warmer verdünnter Sodalösung zersetzt wird, so resultiert ein einheitliches Keton vom Schmelzpunkt + 2°. Dieses kann durch längeres Kochen mit Oxalsäure praktisch quantitativ in das Lerouxsche α-Dekalon umgelagert werden; das gleiche wird erreicht durch Erhitzen mit Salzsäure im Bombenrohr, durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge — verdünnte wäßrige Lauge wirkt nicht oder kaum ein —, endlich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Ferner war eine Probe flüssiges Keton, die einige Monate gestanden hatte, großenteils krystallisiert, hatte sich also freiwillig umgelagert. Bei der Destillation unter vermindertem Druck verändert sich das flüssige wie auch das feste Keton kaum. Wie weiter unten gezeigt wird, kommt dem Keton vom Schmelzp. 2° die *cis*-, dem vom Schmelzp. 33° die *trans*-Formel des α-Dekalons zu. Es hat also unter den genannten Bedingungen eine Umlagerung der *cis*- in die *trans*-Form stattgefunden. Diese ist praktisch quantitativ, denn das *trans*-α-Dekalon besitzt vor und nach der Destillation dieselben physikalischen Konstanten. Da eine Beimengung von weniger als 5 Proc. *cis*-Dekalon in diesen bei dem Grade der erreichten Meßgenauigkeit nicht mehr zum Ausdruck kommt, kann man sagen, daß das bei der Destillation entstehende Gleichgewichtsketon mindestens 95 Proc. *trans*- neben höchstens 5 Proc. *cis*-α-Dekalon enthält. Aus diesem Verhältnis der Isomeren läßt sich nach dem Nernstschen Wärmetheorem die Wärmetönung berechnen, die die Reaktion: *cis*-Dekalon $\longrightarrow$ *trans*-Dekalon + x Cal mindestens haben muß. Dazu genügt die weitgehend vereinfachte Näherungsformel:

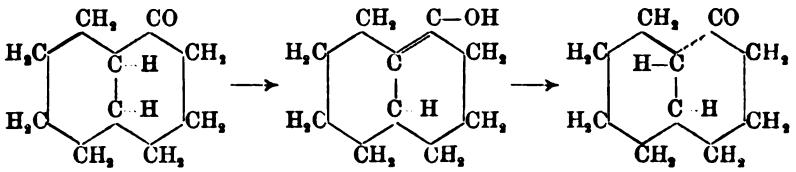
$$\ln k = -\frac{x}{RT},$$

denn die anderen Glieder ($+ 1{,}75\,\Sigma\nu \ln T + \Sigma\nu C$) fallen praktisch weg, da keine Änderung der Molzahl bei der Isomerisation eintritt ($\Sigma\nu = 0$) und für die Isomeren Gleichheit der chemischen Konstanten C anzunehmen ist. Setzt man darin $T = 500$ (= 227° C), ungefähr gleich dem Siedepunkt des α-Dekalons, und nimmt für das Gleichgewicht im Gaszustande einmal 10 Proc. *cis*- und 90 Proc. *trans*-Keton, das andere Mal 1 Proc. *cis*- und 99 Proc. *trans*-Keton an, so erhält man für die Umwandlungswärme x 2,2 bzw. 4,6 Cal. Schon der erste Betrag, der sicher unter dem wahren Wert bleibt, müßte sich durch die Bestim-

Digitized by Google

mung der Verbrennungswärmen der Isomeren sicher nachweisen lassen.

Außer der direkten Umlagerung sind Übergänge von der *cis-* in die *trans*-Reihe auch bei Versuchen, Derivate des *cis-α*-Dekalons darzustellen, beobachtet worden, wobei sie überraschend leicht eintreten. Als einziges charakteristisches Derivat des *cis-α*-Dekalons wurde bisher nur das Semicarbazon erhalten, das, im selben Bade mit dem *trans*-Semicarbazon erhitzt, um 9—10° niedriger, bei 220—221° gegenüber 229—230°, schmilzt. Oxim, Benzalverbindung und ein mit Natriumäthylat erhaltenes Kondensationsprodukt sind mit den entsprechenden aus *trans-α*-Dekalon dargestellten Verbindungen identisch. Wie in diesen Fällen unter oft sehr milden Bedingungen die Umlagerung zustande kommt, läßt sich vorläufig nicht erklären. Dagegen wird man für die Umlagerung der Ketone selbst wohl die intermediäre Bildung einer Enolform anzunehmen haben:



cis-α-Dekalon. *trans-α*-Dekalon.

Über die Art der Isomerie der beiden Ketone entscheidet wie in der *β*-Reihe der oxydative Abbau. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht aus dem bei 2° schmelzenden Dekalon die bei 103° schmelzende *cis*-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure, aus dem Dekalon vom Schmelzp. 33° die *trans*-Form derselben Säure. Damit ist auch hier der Beweis der *cis-trans*-Isomerie geführt. Eine Oxydation, die auf der andern Seite der Carbonylgruppe angreift und den Ring an der Verknüpfungsstelle aufsprengt, muß für beide Ketone zu demselben Oxydationsprodukt führen. Tatsächlich erhält man bei der Oxydation des *cis-* wie des *trans-α*-Dekalons mit Kaliumpermanganat oder Chromsäure bei Wasserbadtemperatur dieselbe Ketosäure vom Schmelzp. 116°. Sie ist aber nicht das zunächst zu erwartende primäre Produkt der Oxydation, die Cyclohexanonbuttersäure $C_{10}H_{16}O_3$, sondern eine Ketodicarbonsäure $C_{10}H_{16}O_5$. Es ist auch der zweite Ring aufgespalten worden und eine Säure mit offener Kette ent-

Digitized by Google

standen, die noch alle 10 Kohlenstoffatome des Dekalons enthält und die Struktur einer δ-Ketosebacinsäure besitzen muß. Der Ketonwasserstoff läßt sich nämlich nach der Methode von Clemmensen oder nach Wolff durch Wasserstoff ersetzen, und die entstehende Dicarbonsäure $C_{10}H_{18}O_4$ vom Schmelzp. 134° ist identisch mit Sebacinsäure, mit der sie durch Mischschmelzpunkt und Dimethylester identifiziert wurde. Dieser Abbau beweist einwandfrei, daß beide Ketone dasselbe Kohlenstoffskelett enthalten; er sei noch einmal durch Formeln anschaulich gemacht (vgl. nachstehende Formel).

Bei den stereoisomeren α-Dekalolen und α-Dekalylaminen liegen die Isomerieverhältnisse wie in der β-Reihe: Jedem Keton entsprechen zwei Alkohole und zwei Amine, von jedem muß es also vier Isomere geben. Von den vier möglichen α-Dekalolen sind bisher drei, von den vier Aminen zwei dargestellt worden. Ein α-Dekalol der *cis*-Reihe ist dasjenige vom Schmelzp. 93°; man kann es aus dem *cis*-α-Dekalon durch katalytische Hydrierung nach Willstätter zurückerhalten. Bei alkalischer Reduktion gibt das *cis*-α-Dekalon ein Dekalol vom Schmelzp. 63°; dies gehört aber der *trans*-Reihe an, denn es gibt, wie schon Leroux fand, *trans*-α-Dekalon bei der Oxydation und wird aus diesem wieder durch alkalische Reduktion zurückerhalten. Bei der katalytischen Hydrierung gibt das *trans*-α-Dekalon — genau wie das *trans*-β-Dekalon — kein einheitliches Produkt, sondern neben dem Alkohol vom Schmelzp. 63° einen flüssigen, der durch sein Phenylurethan als verschieden von den beiden andern erkannt wurde.

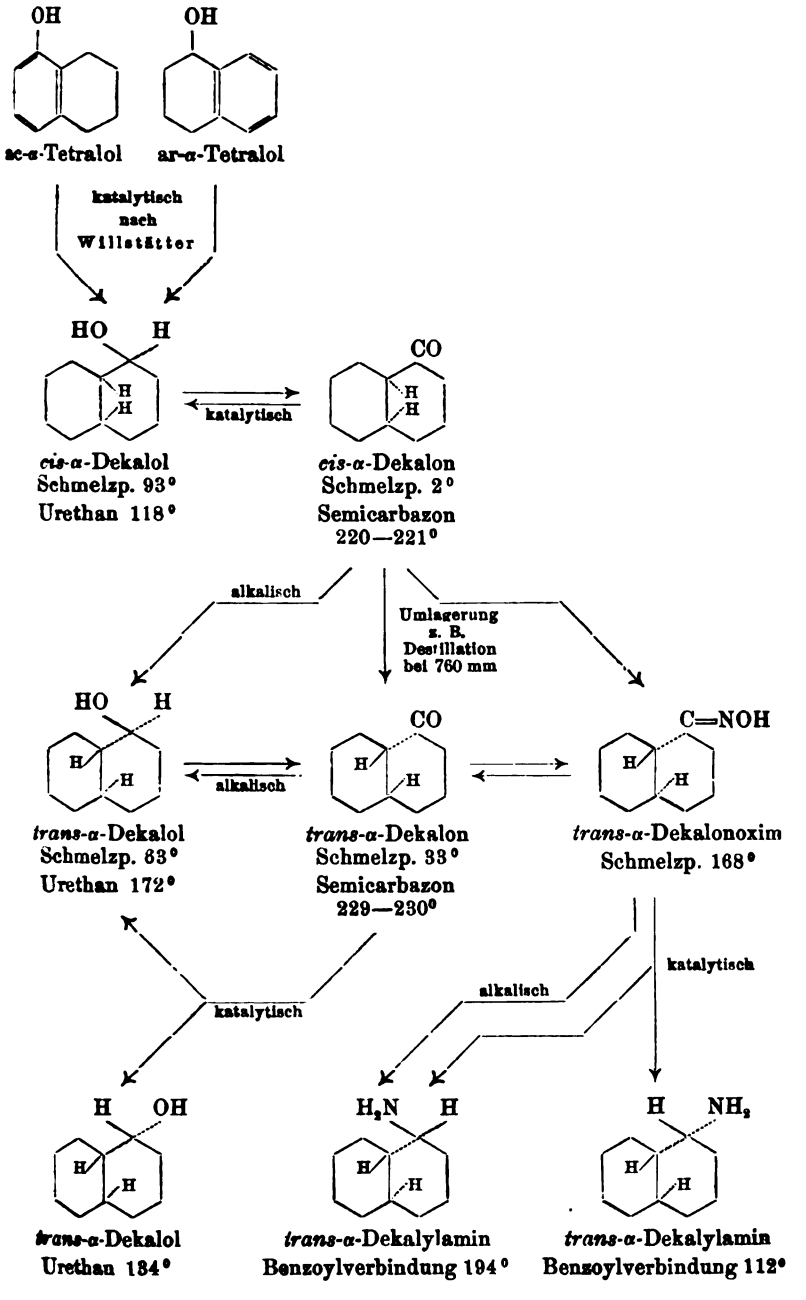
Bei der alkalischen Reduktion des *trans*-Dekalonoxims hat Leroux nur ein Amin erhalten, dessen Benzoylverbindung bei 195° schmilzt. Bei der katalytischen Hydrierung in Eisessig wird dagegen ein Gemisch von zwei Aminen erhalten, die durch ihre Benzoylverbindungen vom Schmelzp. 194° und 112° charakterisiert werden konnten; die erstere ist sicher mit der Benzoylverbindung des Leroux'schen Amins identisch.

Was die räumliche Stellung der Hydroxyl und der Aminogruppe in den beobachteten Stereoisomeren betrifft, so ist man auf Vermutungen angewiesen. Überträgt man mit gewissem Vorbehalt die Feststellung von Skita[1]), daß bei saurer Re-

[1]) A. **427**, 258 (1922); B. **56**, 2234 (1923).

Digitized by Google

Digitized by Google



Digitized by Google

duktion die Hydroxyl- bzw. die Aminogruppe überwiegend in *cis*-Stellung zu einer benachbarten Methylgruppe tritt, auf die Bildungsweisen der beschriebenen α-Dekalole und α-Dekalylamine, so kommt man zu den Formeln, die in der auf S. 27 gegebenen Übersicht über die stereoisomeren α-substituierten Dekaline und ihre gegenseitigen Umwandlungen ineinander angenommen sind.

Beschreibung der Versuche.

cis-α-Dekalol, Schmelzp. 93°.

1. Aus ar-α-Tetralol. 50 g ar-α-Tetralol, in 100 ccm Eisessig gelöst, wurden mit 1,5 g Platinmohr nach Willstätter in 65 Stunden hydriert; Wasserstoffaufnahme 23,05 Liter (ber. 22,7). Das nach dem Neutralisieren des Eisessigs sich abscheidende Öl erstarrte bald. Ausbeute fast quantitativ. Aus hochsiedendem Petroläther umkrystallisiert, fällt das *cis-α*-Dekalol in feinen, weichen Nädelchen vom Schmelzp. 93° aus, die im Aussehen den Nädelchen des *cis-β*-Dekalols, Schmelzpunkt 105° gleichen. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es — ebenso wie jenes — fast geruchlos, in der Wärme hat es einen an Fenchon erinnernden Geruch.

Viel rascher wird ar-α-Tetralol nach Skita hydriert; die Versuche sind hier wie in der β-Reihe noch nicht abgeschlossen.

2. Aus ac-α-Tetralol. 20 g ac-α-Tetralol (aus α-Tetralon Straus[1]) wurden unter den gleichen Bedingungen mit 1,5 g Platin hydriert, doch verlief die Hydrierung viel langsamer (etwa 150 ccm pro Stunde), und es wurden 11,8 Liter Wasserstoff statt der berechneten 9,1 Liter aufgenommen. Bei der Aufarbeitung erstarrte das abgeschiedene Öl nicht und wurde deshalb destilliert, wobei unter 25 mm zwei Fraktionen von 101—103° und 130—131° aufgefangen wurden. Die erstere, etwa ein Drittel des gesamten Reaktionsproduktes, siedete bei der Destillation über Natrium unter gewöhnlichem Druck bei 193° und erwies sich durch ihre Dichte $d_4^{20} = 0{,}900$ als durch wenig Tetralin verunreinigtes Dekalin. Von ersterem mit konz.

[1]) B. 53, 57 (1921).

Digitized by Google

Schwefelsäure befreit, erwies sich der Kohlenwasserstoff als ein Gemisch von viel *cis*-Dekalin mit wenig *trans*-Dekalin:

$d_4^{20} = 0{,}8910$ $n_D^{18} = 1{,}48025$ $M_D = 43{,}98$.

Die zweite Fraktion erstarrte krystallin; die Krystalle vom Schmelzp. 93° sind identisch mit *cis*-α-Dekalol aus ar-α-Tetralol. Ausbeute etwa 60 Proc.

0,0706 g Subst.: 0,2011 g CO_2, 0,0724 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O$	Ber. C 77,86	H 11,74
	Gef. „ 77,72	„ 11,47

Das *Phenylurethan*, in ätherischer Lösung bereitet und aus wäßrigem Aceton umkrystallisiert, schmilzt bei 118°.

0,1233 g Subst.: 5,55 ccm N_2 (21°, 757 mm).

$C_{17}H_{23}O_2N$ Ber. N 5,13 Gef. N 5,23.

cis-α-Dekalon, Schmelzp. 2°.

Aus cis-α-Dekalol Schmelzp. 93° durch Oxydation. 20 g *cis*-α-Dekalol, in 60 ccm Eisessig gelöst, werden mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 10 g Chromsäureanhydrid ganz allmählich unter Kühlung oxydiert. Nach mehrstündigem Stehen wird mit Wasser verdünnt und das abgeschiedene Öl zur Reinigung in die Bisulfitverbindung übergeführt. Aus dieser durch warme, verdünnte Sodalösung in Freiheit gesetzt, ist das Keton ein Öl, das in Wasser untersinkt und in einer Kältemischung augenblicklich zu Krystallen vom Schmelzp. 2° erstarrt; es hat einen intensiven, etwas an Menthol erinnernden Geruch. Im Vakuum destilliert es bei 126°, 20 mm unverändert über.

$d_4^{21} = 1{,}0077$, $d_4^{21{,}5} = 1{,}0067$, daraus $d_4^{20} = 1{,}008$. $n_D^{20} = 1{,}49364$ $M_D = 43{,}90$, ber. 43,99. $E M_D = -0{,}09$, $E \Sigma_D = -0{,}07$.

0,1087 g Subst.: 0,3139 g CO_2, 0,1018 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O$	Ber. C 78,90	H 10,53
	Hef. „ 78,78	„ 10,48.

Semicarbazon, Schmelzp. 220—221° unter Zersetzung. Bei der Zerlegung mit Oxalsäure wird ein nicht einheitliches Keton erhalten, aus dem *trans*-α-Dekalon vom Schmelzp. 33° auskrystallisiert.

0,1771 g Subst.: 0,4097 g CO_2, 0,1467 g H_2O.

$C_{11}H_{19}N_3O$	Ber. C 63,15	H 9,16
	Gef. „ 63,11	„ 9,27.

Oxim und Benzalverbindung leiten sich vom *trans*-α-Dekalon ab.

Katalytische Hydrierung des *cis*-α-Dekalons. Daß

Digitized by Google

während der Chromsäureoxydation keine Umlagerung eingetreten ist, wird durch die katalytische Hydrierung bewiesen, bei der quantitativ *cis-α*-Dekalol, Schmelzp. 93°, entsteht: 2 g *cis-α*-Dekalon in 5 ccm Eisessig mit 0,15 g Platinmohr nahmen die berechnete Menge Wasserstoff in 35 Minuten auf. Bei der Neutralisation krystallisiert der Alkohol augenblicklich. Ausbeute quantitativ. Schmelzp. 93° (Mischprobe).

Alkalische Reduktion des cis-α-Dekalons. Hierbei entsteht ein stereoisomerer Alkohol der *trans*-Reihe, den schon Leroux beschrieben hat. 6 g Keton, in 90 ccm Alkohol gelöst, wurden mit 6 g Natrium reduziert. Das in der üblichen Weise isolierte Reaktionsprodukt geht bei 130°/28 mm über und erstarrt teilweise. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus niedrigsiedendem Petroläther 63° (Leroux 62°).

Oxydation des cis-α-Dekalons.

1. Zu *cis*-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure mit Salpetersäure.

Zu 1,4 g *cis-α*-Dekalon in 8 ccm Eisessig gibt man allmählich eine Lösung von 1,6 ccm rauchender Salpetersäure in 6 ccm Eisessig. Nach zweitägigem Stehen wird mit Wasser stark verdünnt und mehrmals mit Wasser eingedampft. Der Rückstand, ein zähes, gelbliches Öl, wird aus Wasser umkrystallisiert, wobei eine Säure vom Schmelzp. 103° erhalten wird, die sich durch den Mischschmelzpunkt als identisch mit *cis*-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure erweist.

2. Zu *δ*-Ketosebacinsäure mit Chromsäure oder Kaliumpermanganat.

6 g Keton in 12 ccm Eisessig wurden allmählich mit einer konz. Auflösung von 7,5 g Chromsäure in Eisessig versetzt und nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure bis zur reinen Grünfärbung auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde unverändertes Keton (etwa 3 g) mit Wasserdampf abgeblasen, oftmals ausgeäthert und der nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand aus wenig Wasser umkrystallisiert. Die Säure bildet weiße Nadeln, die bei 116° schmelzen und in Wasser ziemlich löslich sind.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wurden 5 g Keton mit einer 1-proc. Lösung von 7 g Permanganat auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt, bis das Permanganat

Digitized by Google

verbraucht war, nicht angegriffenes Keton (etwa die Hälfte) mit Wasserdampf übergetrieben und die Säure in bekannter Weise herausgearbeitet. Die Ausbeute ist besser als bei der Chromsäureoxydation.

Semicarbazon der δ-Ketosebacinsäure, Nädelchen aus Alkohol, Schmelzpunkt 179—180° unter Zersetzung.

3,543 mg Subst.: 6,294 mg CO_2, 2,212 mg H_2O. — 2,567 mg Subst. 0,345 ccm N_2 (18°, 747 mm).

$C_{10}H_{19}O_5N_3$	Ber. C 48,35	H 6,94	N 15,33
	Gef. „ 48,46	„ 6,99	„ 15,47.

Überführung der δ-Ketosebacinsäure in Sebacinsäure.

1. Nach dem Verfahren von Clemmensen. 0,4 g δ-Ketonsebacinsäure wurden mit 2 g amalgamiertem Zink und 5 ccm konz. Salzsäure unter öfterem Zufließenlassen frischer Säure $3^1/_2$ Stunden unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen krystallisierte die Sebacinsäure aus; aus Wasser umkrystallisiert, schmolz sie bei 134°. Mischschmelzpunkt ebenso.

2. Nach dem Verfahren von Wolff. 0,5 g δ-Ketosebacinsäuresemicarbazon wurden mit einer Lösung von 0,5 g Natrium in 9 ccm absolutem Alkohol im Bombenrohr 8 Stunden lang auf 180—190° erhitzt. Nach dem Ansäuern und Abdestillieren des Alkohols schied sich die Sebacinsäure ab; nach dem Umkrystallisieren Schmelzpunkt und Mischschmelzp. 134°.

3,091 mg Subst.: 6,750 mg CO_2, 2,545 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O_4$	Ber. C 59,37	H 8,98
	Gef. „ 59,58	„ 9,21.

Zur vollständigen Charakterisierung der Sebacinsäure wurde noch ihr Dimethylester mittels Diazomethan dargestellt, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 33° (nicht umkrystallisiert, nach der Reinigung mit Sodalösung); in der Literatur wird 36° und 38° angegeben.[1])

Umlagerung des cis-α-Dekalons in trans-α-Dekalon vom Schmelzpunkt 33°.

Dieses bereits von Leroux beschriebene Keton besitzt wie das isomere *cis-α*-Dekalon einen stark an Menthol erinnernden Geruch, doch ist der Geruch der Isomeren deutlich verschieden.

[1]) Soc. 29, 315 (1876); M. 22, 421 (1901).

Digitized by Google

Über die Bisulfitverbindung gereinigt und über Chlorcalcium getrocknet, besitzt es ohne vorherige Destillation folgende Konstanten, die an der unterkühlten Schmelze bestimmt wurden:

$d_4^{22} = 0{,}9840$; daraus $d_4^{20} = 0{,}986$; $n_D^{22} = 1{,}48372$, $M_D = 44{,}24$, $E\,M_D = + 0{,}25$. Nach der Destillation (Siedep.$_{755}$ 239°).

$d_4^{21{,}5} = 0{,}9846$; darunter $d_4^{20} = 0{,}986$; $n_D^{21{,}5} = 1{,}48487$, $M_D = 44{,}27$, $E\,M_D = + 0{,}28$, $E\,\Sigma_D = + 0{,}18$.

Unter vermindertem Druck siedet es bei 122°/20 mm, also 4° niedriger als sein Isomeres.

Semicarbazon, Schmelzp. 229—230°, Mischschmelzpunkt mit *cis*-Semicarbazon (Schmelzp. 220—221°): 211° (alle Proben im gleichen Bade). In Alkohol ist es schwerer löslich als das *cis*-Isomere.

Das Oxim, Schmelzp. 168° (Leroux 165°) bildet sich sowohl in alkalischer Lösung mit Natriummethylat als Kondensationsmittel, wie auch in schwach saurer Lösung, wenn man eine methylalkoholische Lösung von α-Dekalon mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung gleiche Teile Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat zusammenbringt. Im letzteren Falle fällt es sofort mit dem richtigen Schmelzpunkt aus. *cis*-α-Dekalon reagiert unter den gleichen Bedingungen ebenfalls augenblicklich unter Bildung desselben Oxims (Mischschmelzpunkt).

Die *Benzalverbindung*, Schmelzp. 91°, entsteht ebenfalls auch aus *cis*-α-Dekalon unter denselben Bedingungen: 2 g Keton (*cis* oder *trans*) und 1,4 g frisch destillierter Benzaldehyd in 20 ccm absolutem Alkohol wurden mit einer Natriumäthylatlösung von 0,3 g Natrium in 5 ccm Alkohol unter Vermeidung von Erwärmung versetzt. Nach eintägigem Stehen im Eisschrank wurde mit Wasser verdünnt und das erstarrte Öl aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Glänzende, etwas gelbliche Nadeln.

2,927 mg Subst.: 9,125 mg CO_2, 2,254 mg H_2O.

$C_{17}H_{20}O$	Ber. C 84,94	H 8,39
	Gef. „ 85,05	„ 8,61.

Oxydation des trans-α-Dekalons.

1. Zu *trans*-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure mit Salpetersäure wie beim *cis*-α-Dekalon beschrieben. Die entstandene Säure schmolz bei 143° und wurde durch Mischschmelzpunkt identifiziert. Man erhält dieselbe Säure ferner bei der Oxydation des *trans*-α-Dekalols Schmelzp. 63° mit alkalischem Permanganat in der Kälte (2 g *trans*-α-Dekalol, 5,5 g Permanganat 1,1 g KOH, 170 ccm Wasser, 48 Stunden).

2. Zu δ-Ketosebacinsäure mit Chromsäure oder Permanganat wie beim *cis*-α-Dekalon. Die Oxydation dauert länger als dort. Die entstandene Säure Schmelzp. 116° wurde durch

Digitized by Google

Mischschmelzpunkt und Semicarbazon mit der dort erhaltenen identifiziert.

trans-α-Dekalol, Schmelzp. 63°.

Dieser bereits von Leroux beschriebene Alkohol entsteht bei der auf die übliche Weise durchgeführten alkalischen Reduktion des *trans-α*-Dekalons als ausschließliches Reaktionsprodukt. Siedep.$_{26}$ 130°. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es geruchlos.

Durch katalytische Hydrierung des trans-α-Dekalons. Die Hydrierung führt hier nicht wie beim *cis-α*-Dekalon zu einem einheitlichen Dekalol. 15 g *trans-α*-Dekalon, in 40 ccm Eisessig gelöst, wurden mit 1,2 g Platinmohr in 3 Stunden unter Aufnahme der berechneten 2,21 Liter Wasserstoff hydriert. Das bei 130°, 28 mm destillierende Reaktionsprodukt hat einen charakteristischen Geruch und krystallisiert nur zum Teil. Die Krystalle sind das Leroux'sche Dekalol; der flüssige Anteil erstarrt nach längerem Stehen im Eisschrank.

Phenylurethan des flüssigen Dekalols, Schmelzp. 134°, Nädelchen aus wäßrigem Aceton, leicht löslich in Petroläther. 3,257 mg Subst.: 0,150 ccm N_2 (21°, 751 mm).

$C_{17}H_{23}O_2N$ Ber. N 5,13 Gef. 5,45.

trans-α-Dekalylamine.

Durch katalytische Hydrierung des Dekalonoxims. 12,6 g Dekalonoxim, in 60 ccm Eisessig gelöst, wurden mit 1 g Platinmohr innerhalb 5 Stunden hydriert (Aufnahme 3,39 Liter Wasserstoff). Das aus der alkalisch gemachten Lösung mit Wasserdampf übergetriebene Amin siedet bei 128—129°/29 mm. Es besitzt einen außerordentlich unangenehmen basischen Geruch, der viel unangenehmer als der des isomeren *β*-Dekalylamins ist, und zieht viel rascher als dieses Kohlendioxyd aus der Luft an. In Äther-Kohlensäure erstarrt es nur sehr langsam und unvollständig, ist also nicht einheitlich. Die Trennung des Gemisches wurde über die Benzoylverbindungen erreicht.

Das aus 1 g Amin, 0,9 g Benzoesäureanhydrid in 10 ccm Äther durch Erwärmen auf dem Wasserbade erhaltene Gemisch der Benzoylverbindungen wurden durch Umkrystallisieren aus Benzol in eine schwer lösliche Fraktion, Schmelzp. 194°, und

Digitized by Google

eine leichter lösliche, Schmelzp. 112° zerlegt; letztere machte schätzungsweise zwei Drittel des Gemisches aus. Leroux gibt für die Benzoylverbindung seines durch alkalische Reduktion erhaltenen Amins 195° an.

Benzoylverbindung 194°: 3,257 mg Subst.: 0,160 ccm N_2 (23°, 748 mm).
Gef. N 5,40.

Benzoylverbindung 112°: 3,861 mg Subst.: 0,184 ccm N_2 (19,5°, 748 mm).

$C_{17}H_{23}ON$ Ber. N 5,44 Gef. N 5,47.

Bei der Herstellung der *Acetylverbindung* aus 2 g Amin in 20 ccm Äther mit Essigsäureanhydrid wurden zunächst sehr unscharf (115—145°) schmelzende Krystalle erhalten, aus denen durch Umkrystallisieren aus viel Wasser eine Acetylverbindung vom Schmelzp. 127° rein erhalten werden konnte. (Leroux gibt 182° an).

0,1326 g Subst.: 8,7 ccm N (19°, 749 mm).

$C_{12}H_{21}ON$ Ber. N 7,18 Gef. N 7,30.

Bis-α-Dekalon.

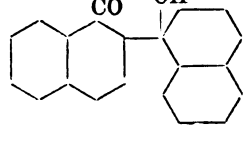
Bei einem Versuch, die Umlagerung von *cis*-α-Dekalon mit Natriummethylat herbeizuführen, wurde eine bimolekulare Verbindung erhalten, die hier kurz als „Bisdekalon" beschrieben werden soll. Dieselbe Verbindung entsteht auch aus *trans*-α-Dekalon.

2 g Dekalon (*cis* oder *trans*) wurden in einer Lösung von 2 g Natrium in 20 ccm Methylalkohol 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Der nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterbleibende Rückstand wurde mehrmals aus wäßrigem Methylalkohol umkrystallisiert. Glitzernde, weiche Nädelchen vom Schmelzp. 151°, gesättigt gegenüber Permanganat und Tetranitromethan. Die Analyse gibt auf α-Dekalon stimmende Zahlen:

2,870 mg Subst.: 8,273 mg CO_2, 2,737 mg H_2O.

$C_{10}H_{16}O_2$ Ber. C 78,90 H 10,53
Gef. „ 78,65 „ 10,67.

Es hat sich also nicht, wie zu vermuten war, ein Dekalyliden-α-Dekalon gebildet, sondern höchstwahrscheinlich das primäre Anlagerungsprodukt zweier Moleküle Keton aneinander:



3. Synthese des α-Dekalons;

von *Walter Hückel* und *Erich Goth.*

Zweck der vorliegenden Arbeit war, einen vollständigen synthetischen Beweis für die *cis-trans*-Isomerie des Dekahydro-

Digitized by Google

naphthalins zu führen, da in der β-Reihe nur die Synthese des *cis*-β-Dekalons geglückt war. Der eingeschlagene Weg ist dem dort beschrittenen ganz analog: Ringschluß einer Dicarbonsäure zum Keton. Von vornherein schien er hier aussichtsreicher als dort. Als Ausgangsmaterial für die Synthese des α-Dekalons kommt nämlich die Cyclohexan-1-butter-2-carbonsäure in Betracht. Diese enthält eine Carboxylgruppe unmittelbar an einem Ringkohlenstoffatom, und es ist daher zu erwarten[1]), daß sich aus der bei der katalytischen Hydrierung der γ-Phenyl-butter-o-carbonsäure entstehenden *cis*-Form durch Erhitzen mit Salzsäure im Bombenrohr auch die *trans*-Form würde erhalten lassen; bei der isomeren Cyclohexan-1-essig-2-propionsäure war dagegen wegen der zwischen Carboxyl und Ring stehenden CH_2-Gruppen eine solche Umlagerung und damit die Gewinnung der *trans*-Form unmöglich. Der Versuch hat die Erwartung bestätigt; die *cis*-Säure läßt sich auf die angegebene Weise glatt in die *trans*-Säure umlagern; auffälligerweise besitzen beide Stereoisomeren den gleichen Schmelzpunkt.

Die weiteren Schwierigkeiten ließen sich zu Beginn der Arbeit noch nicht voraussehen, da der so leicht erfolgende Übergang von *cis*- in *trans*-α-Dekalon noch nicht bekannt war. So mußten nun aber eine Reihe von synthetischen Methoden von vornherein ausscheiden, weil etwa primär entstandenes *cis*-α-Dekalon sich unter den herrschenden Bedingungen sofort in *trans*-α-Dekalon umlagern würde. Das ist jedenfalls der Fall bei den bei über 200° arbeitenden Methoden von Blanc — Destillation mit Essigsäureanhydrid — und der Kalksalzdestillation. Es bleibt dann noch die Esterkondensation nach Dieckmann mit metallischem Natrium in Toluollösung bei etwa 110°. Auch hier ist kaum Aussicht, daß die Umlagerung ausbleibt, denn nach Scheibler[2]) führt die Acetessigesterkondensation über die Alkalisalze der Esterenolate, bei deren Bildung ein Umklappen der am Ring stehenden Carboxylgruppe vorauszusehen ist.[3]) Wir wählten deshalb die von Dieckmann einmal in einer Anmerkung[4]) empfohlene Kondensation der Ester mit

[1]) Mohr, J. pr. [2] 85, 334 (1912). [2]) B. 55, 789 (1922).

[3]) Eine ausführliche Diskussion über diesen Punkt findet sich in der Dissertation von Erich Goth, Göttingen.

[4]) B. 55, 2483, Anm. 4; siehe auch S. 2489 (1922).

Digitized by Google

Natriumäthylat, deren Reaktionsmechanismus im einzelnen noch nicht feststeht. Die Reaktion verlief beim *cis-* wie beim *trans-*Ester gleich glatt, aber bei der Zerlegung des entstandenen Natriumsalzes des gebildeten α-Dekalon-β-carbonesters krystallisierte in beiden Fällen derselbe *trans-*α-Dekalon-β-carbonester vom Schmelzpunkt 76°. Dessen Konfiguration wurde durch Säurespaltung, die zur *trans-*Säure führte, und durch vorsichtige Ketonspaltung mit verdünntem wäßrigen Alkali (das auf *cis-*α-Dekalon nicht umlagernd wirkt) zu *trans-*α-Dekalon festgelegt. Der Versuch, aus *cis-*α-Dekalon durch Kondensation mit Oxalester mit nachfolgender Kohlenoxydabspaltung einen *cis-*α-Dekalon-carbonester zu erhalten, um dessen Eigenschaften und Umlagerungsmöglichkeiten studieren zu können, führte ebenfalls nur zur *trans-*Form, die auch aus *trans-*α-Dekalon auf demselben Wege hergestellt wurde. Möglicherweise tritt bei dieser Reaktionsfolge die Umlagerung in die *trans-*Reihe schon bei der Oxalesterkondensation ein, obwohl diese bei $-10°$ durchgeführt wird. *cis-* und *trans-*α-Dekalon-β-oxalester geben zwar mit Anilin dasselbe Derivat, doch kann dies nach den Erfahrungen bei der Oximierung des *cis-*α-Dekalons noch nicht als ein strenger Beweis für die Identität beider Verbindungen angesehen werden.

Die Reaktionen werden durch nebenstehendes Schema wiedergegeben.

Die Bedeutung dieser Arbeit liegt darin, daß es hier zum ersten Male gelungen ist, zwei carbocyclische Ringe in *trans-*Stellung durch Synthese zu verknüpfen. Wenn sie auch für sich allein das Ziel nicht erreicht, einen vollständigen synthetischen Beweis für die *cis-trans-*Isomerie des Dekalins zu erbringen, weil die Synthese des *cis-*α-Dekalons nicht durchführbar war, so ist dieses Endziel doch in Verbindung mit der in der β-Reihe durchgeführten Synthese des *cis-*β-Dekalons als erreicht anzusehen: Es ist die Synthese eines Derivates des *cis-*Dekalins in der β-Reihe, die eines Derivates des *trans-*Dekalins in der α-Reihe durchgeführt, mithin sind beide Ringkombinationen synthetisch aufgebaut.

Digitized by Google

Digitized by Google

Beschreibung der Versuche.

cis-Cyclohexan-1-butter-2-carbonsäure.

1. Durch katalytische Hydrierung der γ-Phenylbutter-o-carbonsäure nach Willstätter.

22,8 g γ-Phenylbutter-o-carbonsäure[1]), in 100 ccm Eisessig gelöst, nahmen mit 2,5 g Platinmohr als Katalysator bei 18° in 35 Stunden 7,9 Liter Wasserstoff auf (ber. etwa 7,7 Liter); die Absorptionsgeschwindigkeit betrug anfangs 400 ccm in der Stunde und sank später auf etwa 200 ccm ab. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs hinterblieb ein klares Glas, das nur schwierig zum Krystallisieren zu bringen war. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus wäßrigem Aceton schmolzen die Krystalle bei 92—94°.

2. Durch katalytische Hydrierung nach Skita.

19 g γ-Phenylbutter-o-carbonsäure wurden mit 100 ccm Gummi-arabicum-Kolloid, entsprechend 1 g Platin, 15 ccm einer Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure, entsprechend 1,5 g Platin, 40 ccm Eisessig und 5 ccm konz. Salzsäure bei 50° und 2—3 Atm. Überdruck der Hydrierung unterworfen. In einer Stunde waren 6,7 Liter aufgenommen (ber. 6,5 Liter). Die hydrierte Säure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Aceton bei 91 bis 94° und gab mit der nach Willstätter hergestellten Säure *keine* Schmelzpunktserniedrigung.

Die Gegenüberstellung beider Versuche zeigt deutlich die Überlegenheit der Skitaschen Methode bei der Hydrierung größerer Substanzmengen.

Mono- und Dianilid. 1,5 g Säure werden mit 4 ccm frisch destilliertem Anilin anderthalb Stunden im Ölbade auf 180—190° erhitzt. Das überschüssige Anilin wird mit Wasserdampf abgeblasen; aus dem Rückstand werden die sauren Anteile, die die Hauptmenge ausmachen, mit verdünnter Sodalösung herausgeholt. Aus der alkalischen Lösung mit Säure ausgefällt und mehrmals aus verdünntem Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, schmelzen die glänzenden Blättchen bei 125°.

3,872 g Subst.: 0,175 ccm N_2 (20°, 748 mm).
$C_{17}H_{23}O_3N$ Ber. N 4,85 Gef. N 5,18.

Der in Soda unlösliche Rückstand wird noch mehrmals mit warmer Sodalösung ausgelaugt und aus wäßrigem Aceton unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert; die Krystalle schmelzen nicht ganz unverändert bei 196—201° und sind das Dianilid der Säure.

4,055 mg Subst.: 0,272 ccm N_2 (20°, 749 mm).
$C_{23}H_{28}O_2N_2$ (Dianilid) Ber. N 7,69 Gef. N 7,71.

Diäthylester. Die Veresterung der Säure wurde durch vierstündiges Erwärmen mit alkoholischer Schwefelsäure herbeigeführt. Der Ester besitzt folgende Konstanten: Siedep.$_{18}$ 185°, $d_4^{20,8} = 1{,}0175$, $n_D^{19,7} = 1{,}45687$, $M_D = 72{,}232$, ber. 72,575, $EM_D = -0{,}34$, $E\Sigma_D - 0{,}13$.

[1]) Darstellung s. B. 57, 1285 (1924).

Digitized by Google

trans-Cyclohexan-1-butter-2-carbonsäure.

cis-Säure wird mit der doppelten Menge konz. Salzsäure im Bombenrohr 5 Stunden auf 200° erhitzt. Das ölige, etwas verkohlte Reaktionsprodukt wird in wäßrigem Aceton gelöst, mit Tierkohle gekocht und umkrystallisiert; Schmelzp. 92—94°. Eine Mischprobe mit *cis*-Säure zeigt starke Depression: 79—83°.

Mono- und Dianilid werden dargestellt, wie bei der *cis*-Säure angegeben. Monoanilid, Nädelchen aus verdünntem Methylalkohol, Schmelzpunkt 152°. Dianilid, aus Methylalkohol, Schmelzp. 210—213°. Mischschmelzp. mit *cis*-Dianilid: 187—195°.

Analyse des Monoanilids. 3,188 mg Subst.: 0,143 ccm N_2 (17°, 746 mm).
$C_{17}H_{23}O_3N$ Ber. N 4,85 Gef. N 5,18.

Analyse des Dianilids. 3,614 mg Subst.: 0,250 ccm N_2 (23°, 745 mm).
Ber. N 7,69 Gef. N 7,64.

Der Diäthylester hat folgende Konstanten: Siedep.$_{21}$ 188°, $d_4^{20} = 1{,}0118$, $n_D^{20,7} = 1{,}45537$, $M_D = 72{,}49$ (ber. 72,575), $E\,M_D = -0{,}09$, $E\,\Sigma_D = -0{,}03$.

Beim Vergleich der Konstanten des *cis*- und des *trans*-Esters findet sich wieder, wenn auch nicht sehr ausgeprägt, die Auwers-Skitasche Regel bestätigt; die Unterschiede sind kleiner als bei den isomeren Hexahydrophthalsäureestern, aber größer als bei den Estern der *cis*- und der *trans*-Hexahydrohomophthalsäure, für die Auwers[1]) eine Zusammenstellung gegeben hat.

trans-α-Dekalon-β-carbonester.

1. Durch Esterkondensation mit Natriumäthylat.

4,8 g *cis*-Cyclohexan-1-butter-2-carbonsäurediäthylester wurden zu einer Lösung von 0,4 g Natrium in 5,4 ccm absolutem Alkohol gegeben und 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde mit Wasser versetzt, das abgeschiedene, schwer lösliche Natriumsalz abgesogen und mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte zerlegt. Der ätherische Auszug hinterließ ein Öl, daß sehr bald zum größten Teile krystallin wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Petroläther schmolzen die Krystalle, prächtige Nadeln, bei 76°.

Eine ganz entsprechend durchgeführte Kondensation des *trans*-Esters führte zu derselben Verbindung.

[1]) B. 57, 438 (1924).

Digitized by Google

2. Durch Oxalesterkondensation des α-Dekalons und nachfolgende Kohlenoxydabspaltung.[1])

Eine Mischung von 44,5 g *cis*-α-Dekalon und 41 g Oxalester und eine Natriumäthylatlösung von 7 g Natrium in 140 ccm absolutem Alkohol wurden bei — 10 bis — 15° langsam zusammengegeben, und das Gemisch über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Es wurde dann allmählich auf 1 kg Eis, zu dem 17,5 ccm konz. Schwefelsäure gegeben worden waren, gegossen. Der abgeschiedene gelbe Dekalonoxalester blieb ölig und gab mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

Als charakteristisches Derivat wurde das *Pyrrolidonderivat*[2]) dargestellt: 1 g Ester wurde mit 0,25 g Anilin 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten bildeten sich Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 216—217° schmolzen.

4,310 mg Subst.: 0,291 ccm N_2 (17°, 746 mm).
$C_{24}H_{34}ON_2$ Ber. N 7,86 Gef. N 7,80.

Der rohe Dekalonoxalester wurde getrocknet und im Vakuum bei 160—180° der Kohlenoxydabspaltung unterworfen. Nach Aufhören der Kohlenoxydentwicklung wurde destilliert, wobei unter 23 mm ein Vorlauf (14 g) bis 160° überging, der größtenteils aus *trans*-α-Dekalon bestand, das in der Kälte auskrystallisierte (Schmelzp. 32°). Die Hauptfraktion (16 g) ging bei 162 bis 174°, 23 mm, über; dann spaltete der Kolbenrückstand Kohlendioxyd ab, und es gingen noch einige Gramm einer zähen Flüssigkeit über, die größtenteils zu Krystallen erstarrte. Bei nochmaliger Destillation siedete die Hauptfraktion konstant bei 171—172° unter 18 mm. Das Destillat setzte bei Zimmertemperatur erst nach längerem Stehen, rasch in einer Kältemischung Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 76° schmelzen und identisch mit dem durch Esterkondensation erhaltenen Ketoncarbonester sind. Sie geben keine Eisenchloridreaktion und erweisen sich als gesättigt gegen Tetranitromethan; nach kurzem Schmelzen und Wiedererstarren sind jedoch beide Reaktionen positiv. Es liegt also die reine Ketoform des *trans*-α-Dekalon-β-carbonesters vor.

Ganz die gleichen Beobachtungen wurden bei der Kondensation des *trans*-α-Dekalons mit Oxalester gemacht; das Pyrrolidonderivat des Dekalonoxalesters schmolz auch bei 216 bis

[1]) Vgl. Kötz, A. 342, 306 (1905). [2]) A. a. O. S. 319.

Digitized by Google

217° und gab keine Schmelzpunktserniedrigung mit dem aus *cis*-α-Dekalon hergestellten Präparat. Die Ausbeute an Dekaloncarbonester war um etwa 25 Proc. besser als beim *cis*-α-Dekalon.

Das *Phenylpyrazolon* des α-Dekaloncarbonesters bildet sich sehr leicht aus dem krystallisierten Ester und Phenylhydrazon und schmilzt bei 199 bis 200°.

3,111 mg Subst.: 0,276 ccm N_2 (18,5°, 744 mm).
$C_{17}H_{20}ON_2$ Ber. N 10,40 Gef. N 10,41.

Um festzustellen, ob der Unterschied im Verhalten des durch Esterkondensation gewonnenen α-Dekalon-carbonesters, der sofort fast vollständig krystallisiert, und des durch Oxalesterkondensation erhaltenen, der zunächst flüssig bleibt, auf einen hohen Enolgehalt des letzteren zurückzuführen ist, oder ob etwa die zweite stereoisomere Ketoform in größerer Menge in den flüssigen Anteilen enthalten ist, wurde der Enolgehalt des frisch destillierten α-Dekaloncarbonesters durch Titration und durch optische Untersuchung bestimmt. Beide Methoden führten zu demselben Gehalt von etwa 40 Proc. Enol:

$d_4^{18,5} = 1{,}0692$; $n_D^{18,5} = 1{,}49064$; daraus $M_D = 60{,}68$.

Die theoretischen Werte für die reine Ketoform und Enolform sind: 59,50 bzw. 62,62 [vgl. v. Auwers, A. 426, 213 (1922)].

Daraus folgt ein Enolgehalt von 38 Proc.; die Bromtitration hatte 40 Proc. ergeben. Da beim Abkühlen das frisch destillierte Produkt zum großen Teil zu Krystallen vom Schmelzp. 76° erstarrte, ist die Gegenwart erheblicher Mengen der stereoisomeren Ketoform in ihm nicht anzunehmen.

Säurespaltung des trans-α-Dekalon-β-carbonesters.

Ein Vorversuch, bei dem die Säurespaltung durch methylalkoholisches Kali herbeigeführt werden sollte, ergab nur ganz geringe Mengen saurer Produkte; diese Methode ist also auch hier wie beim α-Tetralon-carbonester[1]) wenig vorteilhaft. Dagegen gibt wie dort die Säurespaltung mit Natriumcyclohexanolat befriedigende Ausbeuten. Die dabei entstehende Säure vom Schmelzp. 92—94° gibt bei der Mischprobe mit *trans*-Cyclohexan-1-butter-2-carbonsäure keine Depression, dagegen eine erhebliche mit der *cis*-Säure.

Ketonspaltung des trans-α-Dekalon-β-carbonesters: trans-α-Dekalon.

Die Ketonspaltung wurde mit 5-proc. Kalilauge durch $^3/_4$stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade herbeigeführt.

[1]) B. 57, 1286 (1924).

Digitized by Google

Das gebildete Keton wurde mit Wasserdampf übergetrieben, erstarrte alsbald und schmolz bei 33°, Mischprobe mit *trans-α*-Dekalon ebenso.

4. cis- und trans-Dekalin.

Die beiden Grundkohlenwasserstoffe der oben beschriebenen Verbindungen, das *cis-* und das *trans*-Dekalin, wurden nach verschiedenen Methoden dargestellt, um möglichst einwandfreie Werte der physikalischen Konstanten, insbesondere der Verbrennungswärme zu erhalten. Obwohl man, um ganz sicher zu gehen, noch weitere Versuche in dieser Richtung anstellen müßte, scheinen die bisher erreichten Ergebnisse doch immerhin so fest gegründet zu sein, daß ihre Bekanntgabe erfolgen kann.

Dekahydro-naphthalin ist bisher von Leroux[1]), Ipatiew[2]), Willstätter[3]), Skita[4]), Schroeter[5]) dargestellt worden und wird jetzt in großem Maßstabe technisch gewonnen. Leroux erhielt sein Präparat durch Hydrieren von Naphthalin bzw. Tetralin in Dampfform nach Sabatier. Ipatiew erhitzte Tetralin unter 180 Atm. Wasserstoffdruck auf 230° mit Nickeloxyd als Katalysator. Das technische Verfahren Schroeters arbeitet bei erheblich niedrigeren Drucken (12—15 Atm.), niedrigerer Temperatur (180—200°) mit besonderen nickelhaltigen Katalysatoren und in besonderer Apparatur, welche Umstände die Reduktion in sehr viel kürzerer Zeit zustande kommen lassen. Willstätter und Skita hydrierten Naphthalin in Eisessiglösung mit Platinmohr bzw. kolloidalem Platin bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur. Für die nach diesen verschiedenen Methoden hergestellten Präparate werden zum Teil sehr erheblich voneinander abweichende physikalische Konstanten angegeben, was bereits v. Auwers[6]) und Roth[7]) bei

---

[1]) C. r. **139**, 674 (1904); A. ch. [8] **21**, 458 (1910).

[2]) B. **40**, 1287 (1907). Vgl. auch B. **42**, 2101 (1909); nach dem Siedep. 200 bis 202° sicher kein Dekalin.

[3]) B. **45**, 1475 (1912); **46**, 533 (1913); **57**, 683 (1924).

[4]) B. **45**, 3592 (1912). (Weder im Lit.-Register 1912—1913, noch im Generalregister des Zentralblatts.)

[5]) A. **426**, 13 (1922).

[6]) B. **46**, 2990 (1913).

[7]) A. **407**, 151 (1914).

Digitized by Google

ihren spektrochemischen und thermochemischen Untersuchungen aufgefallen ist. Da aber weder die Methode von Leroux, noch die von Ipatiew, noch die von Schroeter die Gewinnung eines absolut reinen Dekalins verbürgt, da bei den hohen Temperaturen Umlagerungen des Ringsystems eintreten könnten, darf man unbefangen diese Differenzen nur als einen Hinweis darauf ansehen, daß einige (oder vielleicht auch alle) Präparate nicht einheitlich gewesen sind. Hierfür spricht auch der abnorm tiefe Schmelzpunkt des technischen Dekalins, der zu -125^0 (glasig) angegeben wird.[1])

Da bei jeder Hydrierungsmethode des Naphthalins oder Tetralins die Möglichkeit zur Bildung beider stereoisomerer Dekaline gegeben ist, sind Präparate, die von dem anderen Isomeren vollständig frei sind, nur aus krystallisierten Verbindungen zu gewinnen. Als Ausgangsmaterial wurden die leicht isomerenfrei zu erhaltenden β-Dekalole vom Schmelzp. 105 und 75^0 gewählt. Einmal wurden die aus ihnen durch Oxydation erhaltenen Ketone nach Clemmensen zu *cis*- und *trans*-Dekalin reduziert. Ferner wurde aus ihnen mittels Kaliumbisulfat Wasser abgespalten und die entstandenen Octohydro-naphthaline katalytisch hydriert. Nachdem an den so erhaltenen Isomeren die erhebliche Siedepunktsdifferenz von 8^0 festgestellt worden war, wurde das technische Dekalin durch fraktionierte Destillation weitgehend in zwei Isomere zerlegt, die in ihren Konstanten befriedigend mit dem reinen *cis*- und *trans*-Dekalin übereinstimmten. Später hat Willstätter[2]) die Fraktionierung wiederholt; vorher aber ist es Herz[3]) merkwürdigerweise offensichtlich nicht gelungen, durch noch so sorgfältiges Fraktionieren des technischen Dekalins ein auch nur annähernd reines Präparat herauszuarbeiten, wie die von ihm angegebenen physikalischen Konstanten zeigen.

Über die Reinheit der verschiedenen eigenen Präparate ist folgendes zu bemerken. In Äther–Kohlensäure erstarren alle krystallinisch, die Präparate von *trans*-Dekalin augenblicklich, die von *cis*-Dekalin langsamer. Technisches Dekalin für sich allein wird nur glasig, krystallisiert aber nach dem Impfen mit

---

[1]) Schroeter, A. **426**, 13 (1922); Herz, Ph. Ch. **101**, 269 (1922).
[2]) B. **57**, 683 (1924). [3]) Ph. Ch. **101**, 269 (1922).

Digitized by Google

festem *cis-* oder *trans*-Dekalin zum Teil. Die Schmelzpunkte wurden nur bei den Präparaten nach Clemmensen und den aus technischem Dekalin herausfraktionierten Isomeren bestimmt; sie lagen in beiden Fällen für *cis*-Dekalin bei -51^0, für *trans*-Dekalin bei -36^0. Bei den geringen angewandten Mengen von wenigen Gramm können diese Zahlen keinen Anspruch auf große Genauigkeit erheben. Die nach Clemmensen dargestellten Präparate waren nur durch mehrfache Destillation über Natrium gereinigt worden und erwiesen sich bei nachträglicher Prüfung als nicht ganz rein; das *trans*-Dekalin enthielt Spuren von ungesättigtem Kohlenwasserstoff, wie eine Probe mit Tetranitromethan zeigte, das *cis*-Dekalin geringe Mengen sauerstoffhaltiger Verbindungen, worauf die Verbrennungswärme aufmerksam machte. Das fraktionierte technische Dekalin war als „chemisch rein", d. h. mit konz. H_2SO_4 gereinigt, von der J. D. Riedel A.-G. bezogen. Die aus den Octalinen hergestellten Dekaline hielten jede Probe auf Reinheit aus.

Die Übersicht zeigt nun, daß die physikalischen Konstanten dieser reinsten Präparate außerhalb der sonst für das Dekalin gefundenen Grenzwerte liegen, wenn man von n_β^0 bei Leroux absieht, ein Wert, der wegen der auffallenden Depression der Molrefraktion verdächtig und inzwischen auch von Willstätter[1]) korrigiert worden ist. Die Konstanten des *cis*-Dekalins fallen aber praktisch mit denen des Dekalins von Willstätter zusammen. Ob die kleine Differenz von Dichte und Brechungsindex auf die Gegenwart ganz geringer Mengen *trans*-Dekalin in dem Willstätterschen Präparat zurückzuführen ist, oder ob das aus Octalin hergestellte Dekalin noch Spuren von Verunreinigungen enthält, muß vorläufig dahingestellt bleiben. Immerhin scheint mir die letztere Möglichkeit die wahrscheinlichere zu sein, da auch eine Differenz der Verbrennungswärmen vorhanden ist, die in entgegengesetzter Richtung liegt, als sie eine Beimengung von *trans*-Dekalin hervorrufen würde. Die anderen in der Tabelle angeführten Präparate sind Gemische von *cis-* und *trans*-Form; bei der Hydrierung nach Sabatier überwiegt die *trans*-Form, während die von Schroeter und Herz untersuchten technischen Produkte

[1]) B. 57, 684 (1924).

Digitized by Google

Dekalin	Schmelzp.	Siedep.	d_4^t	$d_{\frac{1}{0}}$	n_D^t	n_D^{20}	M_D	EM_D	V. W. pro g	V. W. pr. Mol
trans- aus Octalin		185	—	0,8695	—	1,46958	44,29	+ 0,31	10824 ± 5	1495,2
trans- nach Clemmensen	− 36°	185	0,8715 (20,5°) 0,8784 (19°)	0,872	1,47225 (18°)	1,4713	44,26	+ 0,28	10827 ± 1	1495,6
trans- aus techn.	− 36°	185	0,8743 (17°)	0,8715	1,46978 (21,5°)	1,4705	44,26	+ 0,28	10844 ± 11	1498,0
cis- aus Octalin		193	—	0,8952	—	1,48054	43,88	− 0,10	10852 ± 6	1499,8
cis- nach Clemmensen	− 51°	193	0,8986 (19°)	0,898	1,48279 (19°)	1,4823	43,88	− 0,10	10802 ± 1	1492,2
cis- aus techn.	− 51°	193	0,8959 (17°)	0,893	—	—	—	—	10865 ± 16	1500,9
Willstätter		193	—	0,894	—	1,4795	43,85	− 0,13	10868 ± 11	1501,3
Willstätter nach Sabatier		187—188	—	0,8784	—	1,4729	44,11	+ 0,13	—	—
Leroux		187—188	—	0,877	—	1,4675	43,80	− 0,18	—	1502,1
Schroeter (Herz)	− 125° (glasig)	189—191 (191,7)	—	0,882	—	—	—	—	—	—

Digitized by Google

zu 50 Proc. aus *cis*- und zu 50 Proc. aus *trans*-Dekalin bestehen. Es gilt also für die Bildungsweisen der isomeren Kohlenwasserstoffe dieselbe Regel wie bei ihren Derivaten. Die Hydrierung in Eisessiglösung nach Willstätter gibt ausschließlich die *cis*-Form[1]), die nach Sabatier in Dampfform überwiegend die *trans*-Form — aus diesem Grunde ist Leroux keinen stereoisomeren Dekalinderivaten begegnet —, und das technische Verfahren, die Hydrierung in flüssiger Phase, liefert im allgemeinen, soweit darüber Erfahrungen vorliegen, *cis*- und *trans*-Derivate in etwa gleicher Menge.

Beim Vergleich der Konstanten des *cis*- und des *trans*-Dekalins tritt ganz ausgesprochen die Auwers-Skitasche Regel in Erscheinung; *cis*-Dekalin hat einen um 8° höheren Siedepunkt als *trans*-Dekalin unter denselben Bedingungen[2]), höhere Dichte und Brechungsindex, aber eine um 0,4 kleinere Molrefraktion; das *trans*-Dekalin weist ebenso wie die ihm entsprechenden Ketone die merkliche Exaltation von + 0,3 auf.

Die *Verbrennungswärmen* der verschiedenen Präparate des Dekalins sind in der nachfolgenden Arbeit von Roth und Lassé besprochen.

Versuche, die Umlagerung des *cis*-Dekalins in das *trans*-Dekalin durch langsames Überleiten (15 g in 3 Stunden) der Dämpfe über Palladiummohr im Wasserstoffstrome bei 140 und 170° herbeizuführen, blieben erfolglos; die Konstanten ließen keine Änderung erkennen. Die Umlagerung geht also, wenn überhaupt, unter diesen Bedingungen nur außerordentlich langsam vor sich.[3])

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des cis- und trans-Dekalins nach Clemmensen aus cis- und trans-β-Dekalon.

11 g *trans*-β-Dekalon wurden mit 60 g amalgamiertem Zink, 50 ccm konz. Salzsäure und 100 ccm Wasser unter öfterer Zu-

[1]) Vgl. jedoch die Bildung geringer Mengen *trans*-Dekalin bei der Hydrierung von ac-α-Tetralol (2. Abhandlung) und die Bildung von *trans*-Dekalin-β-carbonsäure aus α-Tetralon-β-carbonester [Hückel u. Goth, B. 57, 1288 (1924)].

[2]) Wallach, A. 437, 192 (1924).

[3]) Vgl. dazu Willstätter, B. 57, 684 (1924).

Digitized by Google

gabe frischer Säure 9 Stunden gekocht und der gebildete Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf übergetrieben. Die zuletzt übergehenden Anteile erstarrten krystallin und erwiesen sich durch ihren Schmelzpunkt 75° als *trans*-β-Dekalol. Die ätherische Lösung wurde über Chlorcalcium, dann über Natrium getrocknet und das *trans*-Dekalin nach längerem Sieden über Natrium destilliert. Nach Verwerfen eines Vor- und Nachlaufes von je 0,5 g wurde die Hauptfraktion noch zweimal über Natrium destilliert. Tetranitromethan gab eine geringe Gelbfärbung, die vermutlich von Spuren Octalin aus dem gebildeten Dekalol herrührte.

17 g *cis*-β-Dekalon wurden mit 85 g amalgamiertem Zink, 50 ccm konz. Salzsäure und 100 ccm Wasser 12 Stunden gekocht, da nach 7 Stunden der Geruch des Ketons noch deutlich wahrzunehmen war. Die Aufarbeitung und Reinigung war dieselbe wie beim *trans*-Dekalin; die Bildung von Dekalol wurde hier nicht beobachtet, die Ausbeute an Kohlenwasserstoff war besser als in der *trans*-Reihe.

cis- und trans-Dekalin aus cis- und trans-Octalin.

Aus *cis-* und *trans*-β-Dekalol vom Schmelzp. 105 bzw. 75° wurde, der für das letztere von Leroux gegebenen Vorschrift genau folgend, mittels Kaliumbisulfat Wasser abgespalten. Die ätherische Lösung der beiden Octaline wurde über Natrium getrocknet; darauf wurde das *trans*-Octalin zweimal, das *cis*-Octalin dreimal im Vakuum über Natrium destilliert und von beiden je 10 g sofort nach der Destillation der katalytischen Hydrierung in Eisessiglösung mit Platinmohr unterworfen. Beide nahmen rasch die berechnete Menge Wasserstoff auf. Die gebildeten Dekaline wurden mehrmals mit konz. Schwefelsäure mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, bis letztere unverändert blieb, über Natrium getrocknet und über Natrium destilliert. Beide waren gegen sodaalkalisches Permanganat über 1 Stunde beständig und gaben mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung.

Im Geruch der beiden so dargestellten Isomeren konnte ich keinen Unterschied feststellen.

Anmerkung bei der Korrektur: Nach Fertigstellung des Manuskripts erschien eine Arbeit von Eisenlohr und

Digitized by Google

Polenske über die raumisomeren Formen des Dekalins[1]) die in ihren Ergebnissen z. T. sehr erheblich von den in vorliegender Arbeit erhaltenen Resultaten abweicht. Die Versuche zur Klärung dieser Unstimmigkeiten sind im Gange, aber noch nicht abgeschlossen. Ich werde daher an anderer Stelle auf die Arbeit von Eisenlohr und Polenske zurückkommen. W. Hückel.

Verbrennungswärme der Dekahydro-naphthaline und der Dekalone;

von *W. A. Roth* und *R. Lassé* in Braunschweig.

(Eingelaufen am 8. November 1924.)

Der Aufforderung, die in der vorstehenden Arbeit beschriebenen Präparate thermochemisch zu untersuchen, kamen wir um so lieber nach, als der eine von uns (W. A. R.) schon früher[2]) hydrierte Naphthaline untersucht hat, das Problem der Isomerie der Naphthalinderivate großes Interesse bietet und schließlich zu der Frage, wie man am besten flüchtige Stoffe verbrennt, neue Beiträge erwünscht sind.

Die Präparate, die uns eingeschmolzen übersandt wurden, haben wir ohne neue Rektifikation untersucht, da wenig Substanz vorhanden und eine Polymerisation oder Oxydation kaum zu befürchten war. Einer Verbrennung in zugeschmolzener Glaskirsche, die durch einen darunter befindlichen, brennbaren Stoff gesprengt wird, einem Verfahren, bei dem immer Versager vorkommen, wollten wir die kostbaren Substanzen nicht aussetzen, sondern benutzten das umständlichere, aber, wie uns scheint, sicherere Verfahren des „brennbaren Deckels", das der eine von uns 1914 angegeben hat[3]):

[1]) B. 57, 1639 (1924).
[2]) A. 407, 145 (1914) mit K. v. Auwers.
[3]) A. 407, 134 (1914) mit H. Wallasch.

Digitized by Google

Auf den sorgfältig mit einem Achatpistill geglätteten Rand des Verbrennungsschälchens aus Platin wird mit etwas Vaselin ein kreisrunder Deckel aus Zellon[1]) geklebt, auf diesen mit einem Tupfen Vaselin der Zündfaden aus Baumwolle. Ist der Dampfdruck der Substanz sehr klein, so muß noch auf die Innenseite des Zellondeckels mit Vaselin ein in die Flüssigkeit tauchender Faden als Docht befestigt werden, was die an sich schon penible Wägung noch unbequemer macht; das erübrigt sich bei den vorliegenden Präparaten. Der unleugbare Nachteil der Methode ist der, daß man *zwei* neue Hilfssubstanzen verwendet, also zwei neue Zahlenkorrektionen einführt und die Gesamtkorrektion 800—1000 cal, d. h. 20 bis 25 Proc. der gesamten Wärmetönung ausmacht. Die Verbrennungswärmen des Vaselins und des Zellons müssen also sehr genau bekannt sein. Während wir anfangs 0,25 mm starkes Zellon verwendeten, fanden wir bei der zweiten Versuchsreihe, daß auch halb so starkes den Druck des Sauerstoffs aushält und dicht abschließt. Dadurch wurde die eine Korrektur auf die Hälfte reduziert, auch die zweite, diejenige für die verwendete Vaselinmenge, nimmt mit steigender Übung ab. Mitunter hatte das Zellon Asche; alle Verbrennungen wurden auf aschefreies Zellon umgerechnet.

Unsere beiden Versuchsreihen wurden mit dem gleichen, vorzüglichen Thermometer (von C. Richter-Berlin), aber mit zwei verschiedenen Verbrennungsbomben ausgeführt: Die erste mit einer platingefütterten Bombe Modell Langbein-Hugershoff, die zweite mit der von dem einen von uns angegebenen Bombe aus Kruppschem V_2A-Stahl[2]) von Hugershoff. Also kamen die Fehler von zwei Eichungsreihen in die Versuche hinein. Daß die Unsicherheit aber sehr klein ist, geht daraus hervor, daß für das in beiden Versuchsreihen benutzte gleiche Vaselin fast genau dieselbe Verbrennungswärme gefunden wurde:

Bei der ersten Reihe 11006 ± 3 cal pro g,
„ „ zweiten „ 11009 ± 5 „ „ „.

Die Reihen überdecken sich vollständig mit ihren Versuchsfehlern.

Die Eichungen beider Bomben waren mit Benzoesäure (Bureau of Standards-Washington, Merck und Kahlbaum), nebenbei mit Naphthalin vom Bureau of Standards ausgeführt, doch wurden mit Naphthalin nur ganz wenige Messungen angestellt. Als Eichwert von Benzoesäure wurde der von Henning (Phys.-Techn. Reichsanst. Abt. II)[3]) angegebene Wert 6324,5 cal pro g, in Luft gewogen, eingesetzt, der mit dem von der „internationalen" Kommission (unter Ausschluß Deutschlands) angenommenen Wert identisch ist[4]); für Naphthalin wurde der zurzeit sicherste (Dickinson, Verkade, Schläpfer[4]), 9614 cal pro g, in Luft gewogen, angenommen.

---

[1]) Von den Zellonwerken Charlottenburg 4, Boschhaus. — Zellon ist bequemer zu handhaben als Collodium, verbrennt sicherer und hat eine konstantere Verbrennungswärme als die wasserhaltige Gelatine.

[2]) Vgl. z. B. Brennstoffchemie **3**, 104 (1922).

[3]) Z. phys. Ch. **97**, 467 (1921). [4]) Naturwiss. 1924, 652.

[4]) Vgl. Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, Bd. II.

Digitized by Google

Der Wasserwert bei Benutzung der platingefütterten Bombe war 2818,5 ± 0,8 cal pro Grad des benutzten Thermometers, derjenige mit der V_2A-Bombe 2819,2 ± 0,9. Die Versuchstemperatur betrug etwa 18°; die Messungen wurden in einem, rings von anderen Räumen umgebenen, unbeheizten Keller von sehr konstanter Temperatur ausgeführt.

Resultate.

A. Versuchsreihe I. Eichwert 2818,5 ± 0,8.

Subst. in Gramm	Temp.-Erh. unkorr.	Korr.	Temp.-Erh. korr.	Wärmetönung	Korr.*)	Wärmetönung korr.	cal pro Gramm
Hilfssubstanzen: a) weißes Vaselin.							
0,41310	1,6235°	− 0,0005°	= 1,6230°	4574,4	− 27,5	= 4546,9	11 007
0,40545	1,5960	− 0,0025	= 1,5935	4491,8	− 31,0	= 4460,8	11 002
							11 006 ± 3
b) Zellon, 0,25 mm stark.							
0,39690	0,6220°	− 0,0040°	= 0,6180°	1741,8	− 27,8	= 1714,0	4318
0,47775	0,7410	− 0,0015	= 0,7395	2084,3	− 29,5	= 2054,8	4301
							4309 ± 9
Substanzen: a) *cis*-Dekalin, nach Clemmensen aus Dekalon reduziert.							
0,37975	1,8000°	+ 0,0085°	= 1,8085°	5097,3	− 995,2**)	= 4102,1	10802
0,40235	1,9110	+ 0,0055	= 1,9165	5401,7	− 1055,9	= 4345,8	10801
							[10802 ± 1]
b) *cis*-Dekalin, aus technischem Material herausfraktioniert.							
0,33185	1,6295°	+ 0,0015°	= 1,6310°	4597,0	− 986,2	= 3610,8	10881
0,34255	1,6780	+ 0,0060	= 1,6840	4746,4	− 1029,1	= 3717,3	10852
							10867 ± 15
c) *trans*-Dekalin, nach Clemmensen aus Dekalon reduziert.							
0,32925	1,5930°	− 0,0030°	= 1,5900°	4481,4	− 916,8	= 3564,6	10826
0,36190	1,7735	± 0	= 1,7735	4998,6	− 1079,8	= 3918,8	10828
							[10827 ± 1]
d) *trans*-Dekalin, aus technischem Material herausfraktioniert.							
0,52340	2,2520°	− 0,0010°	= 2,2510°	6344,4	− 662,3***)	= 5682.1	10856
0,32760	1,6240	+ 0,0020	= 1,6260	4282,9	− 1026,7	= 3556,2	10855
0,35010	1,7170	+ 0,0040	= 1,7210	4850,6	− 1062,2	= 3788,4	10821
							10844 ± 11

*) = Verbr.-Wärme des Zündfadens + Zündungswärme + Bildungswärme der verd. HNO_3.

**) Korrekturen wie oben + Verbr.-Wärme des Vaselins und des Zellons.

***) Mit anderem, dünnerem Zellon verbrannt.

Digitized by Google

e) *cis*-β-Dekalon.

0,41075	1,3500° + 0,0050° = 1,3550°	3819,1 −	40,2*)	= 3778,9	9200	
0,47165	1,5415 + 0,0105 = 1,5520	4374,3 −	37,6	= 4336,7	9195	
0,51585	1,6910 + 0,0085 = 1,6995	4790,0 −	34,9	= 4755,1	9218	
						9204 ± 7

f) *trans*-β-Dekalon.

0,47180	1,5460° + 0,0060° = 1,5520°	4374,3 −	32,5	= 4341,8	9203	
0,56240	1,8440 + 0,0055 = 1,8495	5212,8 −	36,1	= 5176,7	9205	
						9204 ± 1

B. Versuchsreihe II. Eichwert 2819.2 ± 0,9.

Subst. in Gramm	Temp.-Erh. unkorr.	Korr.	Temp.-Erh. korr.	Wärmetönung	Korr.	Wärmetönung korr.	cal pro Gramm
Hilfssubstanzen: a) weißes Vaselin.							
0,41245	1,6115°	+ 0,0125° = 1,6240°		4578,4 −	33,7	= 4544,7	11019
0,41040	1,6120	+ 0,0005 = 1,6125		4546,0 −	30,3	= 4515,7	11003
0,40360	1,5900	− 0,0035 = 1,5865		4472,7 −	31,2	= 4441,5	11005
							11009 ± 5
b) Zellon, 0,125 mm stark.							
0,61245	1,0810°	− 0,0090° = 1,0720°		3022,2 −	41,8	= 2980,4	4866
0,61070	1,0725	− 0,0035 = 1,0690		3013,7 −	39,3	= 2974,4	4870
							4868 ± 2
Substanzen: a) *cis*-Dekalin, aus Octalin.							
0,37530	1,7145°	+ 0,0070° = 1,7215°		4853,3 −	780,0	= 4073,3	10853
0,38335	1,7240	+ 0,0180 = 1,7370		4897,0 −	732,9	= 4164,1	10862
0,36070	1,7405	+ 0,0090 = 1,7495		4932,2 −	1021,4	= 3910,8	10842
							10852 ± 6
b) *trans*-Dekalin, aus Octalin.							
0,35110	1,6845°	− 0,0045° = 1,6800°		4736,3 −	934,5	= 3801,8	10828
0,35610	1,6825	− 0,0040 = 1,6785		4732,0 −	879,3	= 3852,7	10819
							10824 ± 5

In der ersten Versuchsreihe fallen die aus Dekalonen nach Clemmensen hergestellten beiden Dekaline gänzlich heraus, augenscheinlich haftet ihnen noch ungesättigter Kohlenwasserstoff oder unreduziertes Dekalon an. Nimmt man die aus technischem Dekalin herausfraktionierten Verbindungen als rein und Dekalon als Verunreinigung an, so enthielt das *cis*-Dekalin noch 3,8 Proc. Keton, das *trans*-Dekalin 1,0 Proc. — Also scheiden wir die nach Clemmensen hergestellten Präparate aus der Diskussion aus, da auch sonst beobachtet worden ist, daß solche

*) Ohne Schutz verbrannt.

Digitized by Google

Präparate infolge eines Gehalts an unreduziertem Keton zu kleine Verbrennungswärmen gaben.[1])

cis-Dekalin: Die Mittelwerte in Versuchsreihe I und II differieren etwas (10867 ± 15 und 10852 ± 6), doch überschneiden sie sich, wenn man die Versuchsfehler berücksichtigt: ein Wert fällt etwas heraus; ihn zu streichen, liegt kein Anlaß vor, da die Verbrennung normal verlief. Man mittelt am besten *alle* Werte: 10881, 10852; 10853, 10862, 10842 und erhält **10858 ± 7**; die mittlere Abweichung vom Mittel (die Streuung) ist 1 pro Mille.

trans-Dekalin: Hier stimmen die Daten für das aus technischem Material herausfraktionierte und das aus Octalin gewonnene Präparat nicht so gut. Beide gaben nach Angabe von Dr. Hückel keine Reaktionen auf Verunreinigungen. Obwohl also zwei Werte mit dem Mittel für *cis*-Dekalin übereinstimmen und das aus Octalin dargestellte dem unreinen, nach Clemmensen gewonnenen sehr ähnliche Verbrennungswärme gibt, muß man auch hier, bis anderes Material vorliegt[2]), das Generalmittel nehmen: 10856, 10855, 10821; 10828, 10819: **10836 ± 8**; Streuung 1,5 pro Mille.

Trotzdem sich einzelne Werte für die beiden Präparatenpaare überdecken, scheint doch, falls das *trans*-Dekalin aus Oktalin rein gewesen ist, aus obigen Versuchen hervorzugehen, daß die *cis*-Verbindung etwas energiereicher ist als die *trans*-Verbindung.

cis-Dekahydronaphthalin 10858 ± 7 cal pro g; 1499,9 kcal pro Mol,
trans- „ 10836 ± 8 „ „ „; 1496,9 „ „ „.

Für die Tatsache, daß bei den beiden *β*-Dekalonen keine Andeutung eines Energieunterschiedes gefunden wurde, ist zurzeit keine Erklärung zu geben. Auch hier müssen weitere Untersuchungen an mehr Präparaten die Entscheidung bringen. An sich sind die Messungen an den Dekalonen genauer als die komplizierteren an den Dekalinen.

Die obigen Daten für die Dekaline — Dekalone sind unseres Wissens thermisch noch nicht untersucht worden — sind nun mit den in der Literatur angegebenen zu vergleichen. Die

[1]) Vgl. z. B. v. Auwers-Kolligs-Langbein, B. 55, 3878 (1922).

[2]) Vgl. hierzu die kritische Arbeit von F. Eisenlohr und R. Polenske, B. 57, 1639 (1924), die uns erst nach Niederschrift der Arbeit bekannt wurde.

Digitized by Google

Dekalone mit den zahlreichen anderen hydroaromatischen Ketonen von der Formel $C_{10}H_{16}O$ [1]) zu vergleichen, möchten wir uns für später aufsparen. W. Hückel hatte [2]) aus Dichte und Brechungsvermögen geschlossen, daß Willstätters Dekalin nach v. Auwers Messungen (1914) die fast reine *cis*-Form gewesen ist; damit stimmen unsere thermischen Befunde vollkommen überein. Das Willstättersche Präparat (a. a. O.) und die beiden Hückelschen haben innerhalb der Versuchsfehler identische Verbrennungswärmen:

cis { Willstätter nach Roth und von Auwers 10868 ± 11; 1501,3,
Hückel „ Roth „ Lassé 10858 ± 7; 1499,9.

Weniger klar liegen die Verhältnisse bei dem von Leroux hergestellten und verbrannten Dekalin [3]): nach Hückels optischem Befund war es die fast reine *trans*-Form; die Verbrennungswärme aber stimmt mit obigen Präparaten fast überein:

trans { Leroux 10874; 1502,1,
Hückel-Roth-Lassé 10836 ± 8; 1496,9.

Leroux gibt keinerlei Einzelheiten über die Art der Verbrennung und die Übereinstimmung der Einzelwerte an. Für Δ_1-Dihydronaphthalin und Tetrahydronaphthalin findet Leroux 16 bzw. 13 K-cal pro Mol mehr als Roth und von Auwers. Daß die französisch-russische Schule (Berthelot-Luginin und Schüler) infolge anderer Eichung fast durchweg höhere Werte angibt als Stohmann-Fischer-Wrede-Roth, ist bekannt und oft hervorgehoben.[4]) Bei Leroux' Naphthalin ist es hingegen auffälligerweise nicht der Fall. Uns scheint darum die Identität der Verbrennungswärmen von Leroux' (*trans*-)Dekalin mit Willstätters und Hückels *cis*-Dekalin nicht ganz beweisend für den gleichen Energiegehalt beider Formen zu sein, da unsere Messungen — Reinheit der Präparate vorausgesetzt — dafür sprechen, daß das (auch von Leroux untersuchte) *trans*-Dekalin eine *kleinere* Verbrennungswärme als die *cis*-Form besitzt. Die Entscheidung werden neue Untersuchungen an neuen Präparaten zu bringen haben.

Zusammenfassung. Zwischen den *cis*- und trans-Dekalinen Hückels ergibt sich ein Unterschied im Energieinhalt von 3 kcal pro Mol in der Richtung, daß die *cis*-Form die energiereichere ist. Bei den cis- und *trans*-β-Dekalonen konnte kein Unterschied gefunden werden (9204 cal pro g, 1400,2 kcal pro Mol). Hückels *cis*-Dekalin ist auch thermisch mit Willstätters Präparat von 1914 identisch.

[1]) Vgl. Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, Bd. II.
[2]) Gött. Nachr. 1923, 13.
[3]) C. r. 153, 348 (1910); Zusammenstellung: A. 407, 163 (1914).
[4]) Vgl. z. B. Houben-Weyl, Bd. I.

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

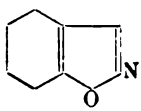
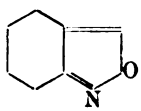
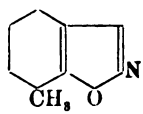
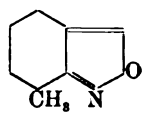
I. Über Tetrahydrobenz-isoxazole;

von *K. v. Auwers*, *Th. Bahr* und *E. Frese*.

(Eingelaufen am 6. November 1924.)

Wie die Tetrahydrobenzo-pyrazole, über die kürzlich hier berichtet wurde[1]), zwischen den einkernigen Pyrazolen und den Indazolen stehen, so bilden die in der Überschrift genannten Körper den Übergang von den einfachen Isoxazolen zum Indoxazen und Anthranil. Bekannt war diese Körpergruppe, bis auf ein von Bauer[2]) beiläufig gewonnenes, aber nicht näher untersuchtes Phenylderivat, noch nicht. Im Zusammenhang mit den Arbeiten, die zur Feststellung der Konstitution des Indazols und Anthranils ausgeführt wurden, schien es erwünscht, auch die Tetrahydrobenz-isoxazole etwas näher kennen zu lernen; wir haben daher die beiden Stammsubstanzen dieser Gruppe und ihre 1-Methyl-derivate dargestellt und untersucht.

Die Struktur und Bezeichnungsweise dieser Verbindungen ist aus den folgenden Formeln ersichtlich.

I	II	III	IV
			
α,β-Tetrahydro-benz-isoxazol oder Tetrahydro-indoxazen	β,γ-Tetrahydro-benz-isoxazol oder Tetrahydro-anthranil	α,β[1′-Methyl-tetrahydro-benz]-isoxazol oder 1′-Methyl-tetra-hydro-indoxazen	β,γ-[1′-Methyl-tetrahydro-benz]-isoxazol oder 1′-Methyl-tetra-hydro-anthranil

Der Kürze halber sollen in dieser Arbeit die isomeren Verbindungen im allgemeinen als *α-* und *γ-Derivate* bezeichnet werden.

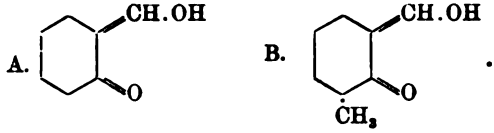
Der Weg zur Herstellung dieser Substanzen war durch die klassischen Untersuchungen Claisens über die Isoxazole

[1]) A. **434**, 277 (1923).

[2]) A. ch. [9] **1**, 342 (1914).

Digitized by Google

vorgezeichnet: er bestand in der Einwirkung von Hydroxylamin auf die Oxymethylenderivate A und B, und zwar war jeweils die



gleichzeitige Bildung des Hydro-indoxazens und des Hydro-anthranils zu erwarten. Ob es gelingen würde, die primären Reaktionsprodukte, d. h. die Monoxime der Oxymethylenderivate, zu isolieren, war zweifelhaft.

Die Versuche ergaben im wesentlichen folgendes:

Aus dem Oxymethylenderivat des *einfachen Cyclohexanons* und Hydroxylamin entstehen unter allen Bedingungen Gemische verschiedener Substanzen. Am einfachsten verläuft der Prozeß, wenn man *salzsaures Hydroxylamin* auf die *freie* Oxymethylenverbindung in alkoholischer oder wäßriger Lösung einwirken läßt, denn hierbei erhält man nur die beiden Isoxazole, und zwar vom *α-Derivat* 75—80 Proc., vom *γ-Isomeren* 25—20 Proc. Fügt man überschüssige Salzsäure hinzu, so bildet sich noch etwas mehr *α-Verbindung*, durchschnittlich 85 Proc.; die Konzentration der Säure ist dabei ohne merklichen Einfluß, denn die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches blieb ungefähr die gleiche, als man einmal $^n/_2$-, das andere Mal 5—6 n-Salzsäure anwendete.

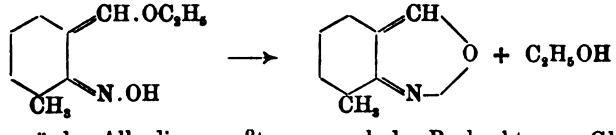
Arbeitet man in *alkalischer* Lösung, so nimmt die Menge des *γ-Derivates* zu, gleichzeitig entstehen aber andere Produkte, indem das Alkali bereits gebildetes Isoxazol in *Cyan-cyclohexanon* verwandelt, das seinerseits mit dem Hydroxylamin weiter reagieren kann. Auch die Umsetzung äquimolekularer Mengen von salzsaurem Hydroxylamin und dem Natriumsalz des Oxymethylenderivates verläuft in ähnlich komplizierter Weise.

Ein *Oxim* konnte bei keinem der zahlreichen Versuche isoliert werden. Auch als man aus einer alkalischen Lösung, die das Natriumsalz des Oxims enthalten mußte, das freie Oxim durch Kohlensäure auszufällen suchte, erwies sich das abgeschiedene Öl bereits als Isoxazol. Das Oxim scheint demnach ähnlich zur Wasserabspaltung zu neigen, wie dies Claisen bei den Oximen der 1,3-Diketone feststellte, die gleichfalls in der Regel nicht zu fassen sind.

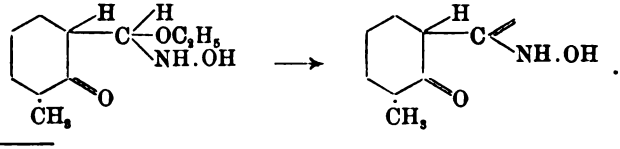
Digitized by Google

Auch die Umwandlung des Oxymethylenderivates vom *1-Methyl-cyclohexanon* in Isoxazole geht am glattesten vor sich, wenn man zur alkoholischen Lösung *salzsaures Hydroxylamin* gibt. Man erhält durchschnittlich 80 Proc. eines Gemisches der beiden Isomeren, in dem 7—8 Tle. α-Derivat auf 1 Tl. γ-Verbindung kommen. Arbeitet man in *schwach alkalischer* Lösung, so sinkt die Ausbeute auf etwa 70 Proc.; das Verhältnis von α- und γ-Derivat im Rohprodukt ist etwa 5:1. Noch mehr wächst die Menge des γ-Isoxazols, wenn man *33-proc. Lauge* verwendet, denn man erhält dann etwa 1 Tl. dieser Substanz auf 3 Tle. α-Derivat. Die Gesamtausbeute an Isoxazolen beträgt jedoch bei dieser Arbeitsweise nur ungefähr 25 Proc. Erstens wird, wie beim niederen Homologen, ein Teil des Isoxazols in ein *Cyanketon* verwandelt und dieses durch Hydroxylamin weiter verändert; zweitens aber spaltet das starke Alkali das Oxymethylenderivat z. T. in seine Komponenten; man findet daher im Reaktionsgemisch das *1-Methyl-cyclohexanon* und dessen *Oxim*.

Um, wenn möglich, das γ-Isoxazol in besserer Ausbeute zu gewinnen, untersuchte man die Einwirkung von Hydroxylamin auf den *Äthyläther* der Oxymethylenverbindung, denn es war denkbar, daß in diesem Fall das Hydroxylamin vorzugsweise an der Carbonylgruppe angreifen und die Umsetzung sich nach dem Schema



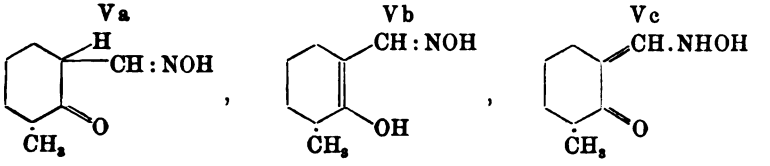
abspielen würde. Allerdings mußte man nach den Beobachtungen Claisens[1]) über das Verhalten derartiger Äther oder Ester gegen verschiedene Reagenzien auch auf einen andersartigen Reaktionsverlauf gefaßt sein. Als man äquivalente Mengen von dem Äther, salzsaurem Hydroylamin und Soda vorsichtig aufeinander einwirken ließ, erhielt man ein öliges *Oxim*, das sich nach seiner Zusammensetzung nicht von dem angewandten Äther, sondern vom freien Oxymethylenderivat ableitete und beim Kochen mit Säuren in der Hauptsache das *α-Isoxazol* lieferte. Das Hydroxylamin lagert sich also zunächst an die Äthylendoppelbindung im Molekül an, worauf Alkohol vermutlich in folgender Weise austritt:



[1]) Vgl. z. B. A. 281, 358 (1894).

Digitized by Google

Alsdann lagert sich das entstandene instabile Produkt sofort um, wobei eine der drei Verbindungen



entstehen kann. Da die Substanz sauren Charakter besitzt, scheidet Formel Vc aus. Zwischen den beiden anderen suchte man auf spektrochemischem Wege zu entscheiden, denn die Verbindung Va muß optisch normal sein, das Isomere Vb dagegen erhebliche Exaltationen aufweisen. Die Beobachtungen deuteten darauf hin, daß ein Gemisch beider Formen vorliege; da aber die Reinheit des untersuchten Präparates nicht ganz zweifelsfrei war, können wir den Bestimmungen keinen entscheidenden Wert beimessen und sehen daher von ihrer Veröffentlichung ab.

Durch analoge Behandlung des *freien* Oxymethylenderivates mit Hydroxylamin in *neutraler* Lösung gelang es, ein *festes Oxim* (Schmelzp. 66—68°) zu erhalten, das bei der Wasserabspaltung reines *α-Isoxazol* lieferte, also der Formel Va oder Vb entsprach. Der Körper ist wenig beständig, denn er geht beispielsweise schon beim Umkrystallisieren aus Schwerbenzin zum Teil in das Isoxazol über. Sofort wird er in diese Verbindung verwandelt, wenn man ihn mit verdünnten Mineralsäuren zusammenbringt; gegen Essigsäure ist er beständiger und von Kohlensäure wird er erst in der Hitze verändert. In dieser großen Neigung Wasser abzuspalten, könnte man vielleicht ein Argument zugunsten von Formel Vb erblicken.

Der Versuch einer spektrochemischen Konstitutionsbestimmung scheiterte leider auch bei diesem Präparat, da es bei der hohen Versuchstemperatur (100°) sich während der Bestimmungen bereits zu zersetzen begann.

Ob das Oxim aus der Aldehydform des Ausgangsmaterials entsteht oder durch eine Art von Salzbildung aus dem Oxymethylenderivat oder endlich gleichfalls durch Anlagerung von Hydroxylamin an die Doppelbindung der Oxymethylenform, läßt sich nicht sagen, doch möchten wir die letzte Bildungsweise angesichts des Verhaltens des Äthyläthers für wahrscheinlich halten. Nach den Untersuchungen von Harries bildet bekanntlich in ungesättigten Ketonen meist die Äthylenbindung den Angriffspunkt für das Hydroxylamin. Da in den Oxymethylenketonen die Doppelbindung im Sinne von K. H. Meyer durch ein Hydroxyl „aktiviert" ist, wird die Anlagerung besonders

Digitized by Google

leicht erfolgen, und auch manche andere Umsetzungen dieser reaktionsfähigen Körper werden vermutlich auf diesem Umstand beruhen.

Um aus den *Isoxazolgemischen*, die man aus den Oxymethylenderivaten zunächst erhielt, die *reinen Verbindungen* zu isolieren, schlug man verschiedene Wege ein.

Bei dem Produkt aus dem *einfachen Cyclohexanon* gelang es nicht, ein glattes Trennungsverfahren zu ermitteln, denn die beiden Isomeren verhielten sich im allgemeinen zu ähnlich, insbesondere gaben sie beide mit Quecksilberchlorid schwer lösliche Doppelverbindungen. Auch suchte man vergeblich ein „Sesquioxim" darzustellen, wie es Claisen[1]) aus dem Acetessigaldehyd erhielt und zur Gewinnung von reinem α- und γ-Methyl-isoxazol benutzte. So blieb nichts anderes übrig, als — gleichfalls nach dem Vorgang von Claisen — das gegen Alkali empfindlichere α-Isoxazol durch Natriumäthylat zum *Cyan-cyclohexanon* aufzuspalten, um auf diese Weise wenigstens das *γ-Derivat* in reinem Zustand zu erhalten. Bei der *α-Verbindung* mußten wir uns damit begnügen, Präparate herzustellen, die von vornherein möglichst reich an dieser Substanz waren, und deren Gehalt durch mehrfache Rektifikation noch etwas zu erhöhen. Die besten dieser Präparate mögen etwa 90-proc. gewesen sein.

Bei den *homologen Isoxazolen* lagen die Verhältnisse günstiger, denn von diesen beiden Verbindungen vereinigt sich nur das *α-Derivat* mit Quecksilberchlorid zu einer schwer löslichen Doppelverbindung, aus der man das reine α-Isoxazol gewinnen kann. Zur Reindarstellung des *γ-Isomeren* zerstörte man wieder die α-Verbindung durch Natriumäthylat.

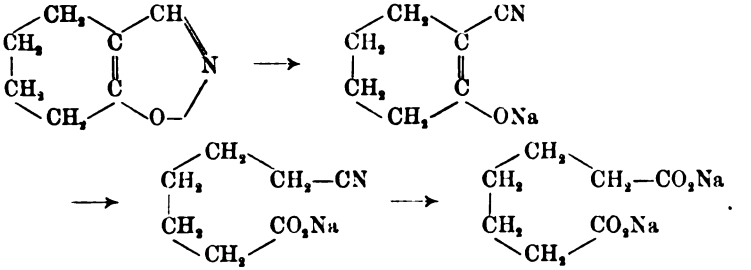
Die besprochenen *vier hydrierten Benz-isoxazole* sind sämtlich farblose Flüssigkeiten, die einen nicht besonders starken, aber lange anhaftenden, mentholartigen Geruch besitzen. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzen sie sich größtenteils, gehen aber im Vakuum der Wasserstrahlpumpe unverändert über. Von den Stammsubstanzen hat das α-Derivat den höheren Siedepunkt, wie es auch bei den einkernigen α- und γ-Methyl-indazolen der Fall ist. Dagegen ist das Verhältnis

[1]) B. **24**, 139 (1891); **42**, 64 (1909).

Digitized by Google

der Siedepunkte bei den methylierten Hydrobenz-isoxazolen umgekehrt. Andererseits stimmen diese beiden Isomeren insofern mit den Methyl-indazolen überein, als bei beiden Paaren von Verbindungen das α-Derivat größere Dichte und höhere Brechungsindices besitzt. Über das spektrochemische Verhalten dieser Substanzen wurde bereits berichtet.[1])

Die hydrierten Benz-isoxazole sind, wie die monocyclischen Isoxazole, *sehr schwache Basen*, die zwar von konz. Salzsäure aufgenommen werden, aber beim Verdünnen mit Wasser alsbald wieder ausfallen. Vor allem aber gleichen sie ihnen in ihrem Verhalten gegen *Alkalien*. Bekanntlich werden die in α-Stellung substituierten Isoxazole mit freier γ-Stellung durch alkoholisches Alkali zu *Cyanketonen* aufgespaltet. Dies trifft auch für die — gegen wäßrige Laugen ziemlich beständigen — α,γ-Tetrahydrobenz-isoxazole zu, denn fügt man bei Zimmertemperatur zu ihrer Lösung in Äther methylalkoholisches Natriummethylat, so scheidet sich bald in reichlicher Menge das *Natriumsalz der Enolform* des betreffenden *Cyanketons* aus. Erwärmt man jene Isoxazole mit alkoholischer Lauge, so entsteht aus dem Cyanketon durch Sprengung des zweiten Ringes das *Halbnitril einer Pimelinsäure*, und bei andauerndem Kochen der alkalischen Flüssigkeit erhält man schließlich das Salz einer *Pimelinsäure*. Die Reihe der Vorgänge entspricht den Formeln



Für die Gewinnung gewisser alkylierter Pimelinsäuren, die sonst schwer zugänglich sind, könnte das Verfahren hier und da von Nutzen sein.

Soweit man ohne unmittelbaren Vergleich nach den Angaben in der Literatur urteilen kann, sind die von uns untersuchten Tetrahydrobenz-isoxazole in ihrer Widerstandsfähigkeit

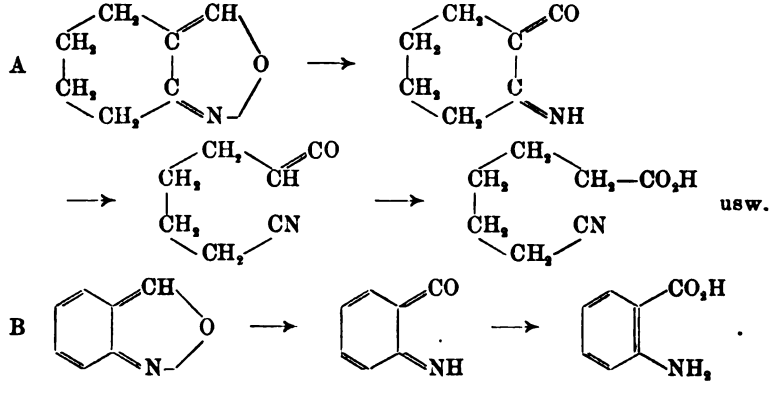
[1]) B. 57, 463 (1924).

Digitized by Google

gegen Laugen den entsprechend gebauten einfachen Isoxazolen mindestens gleich oder sogar überlegen. Es ist bemerkenswert, daß im Gegensatz dazu das nicht hydrierte Benz-isoxazol, das *Indoxazen*, so empfindlich gegen Alkalien ist, daß der geringste Überschuß von Lauge genügt, um es bereits bei Zimmertemperatur in Salicylnitril zu verwandeln. Die Verschweißung mit einem Benzolkern lockert also den Zusammenhalt des Isoxazolringes in auffallender Weise.

Das *β,γ-Tetrahydrobenz-isoxazol* wird von verdünnten wäßrigen Laugen auch in der Hitze nur langsam angegriffen; in alkoholischer Lauge bleibt es bei Zimmertemperatur unverändert; erst bei etwa 50° beginnt Ammoniakentwicklung, und bei andauerndem Erhitzen entsteht wiederum *Pimelinsäure* als Endprodukt der Reaktion. Entsprechendes gilt für das Methylderivat.

Daß sich auch in diesem Falle das Benzoderivat, das *Anthranil*, gegen Alkali analog verhält, springt auf den ersten Blick weniger in die Augen, da das Aufspaltungsprodukt *Anthranilsäure* ist. Verwendet man aber für beide Reaktionsreihen ein zuerst von P. Jacobson[1]) empfohlenes Schema, so erkennt man unschwer, worin die Gleichartigkeit und die Verschiedenheit der Vorgänge beruht.



Nach den beim Studium der Tetrahydrobenz-isoxazole bisher gesammelten Erfahrungen stimmen diese Substanzen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften so weitgehend

[1]) Lehrbuch II, 3, 516 (1916).

Digitized by Google

mit den entsprechenden alkylierten Isoxazolen überein, daß sie entsprechend ihrer Struktur dieser Körpergruppe zugerechnet werden können. Der Ersatz zweier Alkyle durch das ringförmig angelagerte Tetramethylenradikal $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ ist ohne wesentliche Bedeutung. Es liegt daher vorläufig kein Anlaß vor, die Untersuchung derartiger Körper noch weiter auszudehnen.

Experimenteller Teil.[1])

α,β- und β,γ-Tetrahydrobenz-isoxazol (I u. II).

63 g Oxymethylen-cyclohexanon in wenig Alkohol werden bei etwa 7° mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Hydroxylamin-chlorhydrat versetzt; nötigenfalls gibt man noch etwas Alkohol zu. Man läßt das Gemisch stehen, bis eine Probe mit Eisenchlorid keine Enolreaktion mehr gibt — etwa 5 Stunden —, verdampft die Hauptmenge des Alkohols unter vermindertem Druck und Anwendung eines Hempelschen Aufsatzes, fügt zum Rückstand Wasser, nimmt das Öl in Äther auf, trocknet über Natriumsulfat, verjagt den Äther und rektifiziert den Rückstand im Vakuum. Das Gemisch der Isoxazole geht beispielsweise unter 14 mm Druck zwischen 90° und 95° über. Die Ausbeute beträgt im Durchschnitt 46 g = 75 Proc. der Theorie.

Man kann auch das Oxymethylenderivat ohne Zusatz von Alkohol mit der Lösung des salzsauren Hydroxylamins 6 bis 7 Stunden schütteln. Die Ausbeute ist ungefähr gleich. Fügt man zu dem Gemisch noch Salzsäure, so verläuft die Reaktion rascher und das Verhältnis von α- zu γ-Derivat verschiebt sich noch mehr zugunsten des ersteren.

Zu den folgenden Analysen des Isoxazolgemisches diente eine Probe, die unter 11 mm bei 91°, unter 20 mm bei 100° siedete.

0,1664 g Subst.: 0,4190 g CO_2, 0,1087 g H_2O. — 0,2806 g Subst.: 27,3 ccm N (18°, 751 mm).

C_7H_9ON	Ber. C 68,3	H 7,4	N 11,4
	Gef. „ 68,7	„ 7,3	„ 11,1.

[1]) Die Stammsubstanzen und ihre Derivate wurden von Herrn Bahr, die homologen Verbindungen von Herrn Frese untersucht.

Digitized by Google

Um aus dem Gemisch die *reine βγ-Verbindung* zu gewinnen, löst man das Öl in dem 12—15fachen Volumen abs. Äthers auf und gibt dazu langsam unter Umrühren eine Auflösung von Natrium in abs. Methyl- oder Äthyl-alkohol. Nach einiger Zeit scheidet sich das Natriumsalz des Cyan-cyclohexanons unter lebhafter Wärmeentwicklung aus; man sorge dafür, daß die Temperatur nicht über 20—25° steigt. Sobald keine Temperaturerhöhung mehr wahrnehmbar ist, entfernt man die Kühlung, läßt 12 Stunden stehen, saugt das Salz ab und wäscht es mit Äther nach. Wenn es sich, wie gewöhnlich, um Gemische handelt, die an α-Derivat reich sind, ist es empfehlenswert, statt 1 Atom Natrium auf 1 Mol Isoxazol $1^1/_2$—2 Atome anzuwenden und noch mehr Äther zu verwenden.

Das alkoholisch-ätherische Filtrat, in dem sich das γ-Derivat befindet, schüttelt man zur Entfernung von Natriumäthylat und kleinen Mengen des Natrium-cyanketons mehrfach mit Wasser durch, dampft den größten Teil des Alkohols und Äthers ab, zieht den wäßrig-alkoholischen Rückstand mit Äther aus, trocknet und rektifiziert.

Um das γ-Derivat ganz rein zu erhalten, muß man die Behandlung mit Natriumalkoholat mehrmals wiederholen.

Die physikalischen Konstanten eines Präparates sind bereits früher (a. a. O.) mitgeteilt worden. Ein anderes siedete unter 14 mm Druck bei 87—88°; ferner waren d_4^{20} = 1,097 und n_{He}^{20} = 1,4983.

Vermischt man alkoholische Lösungen von γ-Derivat und Sublimat und fügt Wasser hinzu, so scheidet sich die *Doppelverbindung* in glänzenden, weißen Nadeln aus. Sie ist in kaltem Wasser und Benzol kaum löslich, leicht dagegen in Äther, Aceton, Methyl- und Äthyl-alkohol, auch in heißem Wasser, wird aber von diesem zersetzt. Eine Probe, die in kaltem Methylalkohol gelöst und durch Wasser wieder ausgefällt worden war, schmolz bei etwa 104—106°, doch wurde die Schmelze erst bei höherer Temperatur völlig klar.

Das *α,β-Tetrahydrobenz-isoxazol* wurde, wie bereits bemerkt, nicht vollkommen rein erhalten. Ein etwa 90-proc. Präparat siedete unter 13 mm Druck bei 90—92°. Seine *Doppelverbindung* mit *Quecksilberchlorid* begann bei 135° zu schmelzen.

Darstellung der Gemische von α,β- und β,γ-Methyl-tetrahydrobenzisoxazol.

a) *In alkoholisch-salzsaurer Lösung.* 60 g Oxymethylenmethyl-cyclohexanon im doppelten Volumen Methyl- oder Athyl-

Digitized by Google

alkohol versetzte man unter geringer Kühlung mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 35 g salzsaurem Hydroxylamin, ließ 1—2 Stunden stehen, bis kein Ausgangsmaterial mehr nachweisbar war und arbeitete dann wie oben auf. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes ging unter 10 mm Druck bei 86—91° über. Die Ausbeute betrug bei den einzelnen Versuchen 45—50 g = 75—84 Proc. d. Th. Die Gemische enthielten 1 Teil γ-Derivat auf 7—8 Teile α-Verbindung.

b) *In schwach alkalischer Lösung.* 15 g Oxymethylenderivat löste man in einem Überschuß doppeltnormaler Lauge, gab 9 g Hydroxylaminchlorhydrat hinzu und verfuhr wie zuvor. Ausbeute: 70 Proc. d. Th. Gemisch von 5 Teilen α-Derivat und 1 Teil γ-Verbindung.

c) *In stark alkalischer Lösung.* Zu einer Lösung von 50 g Oxymethylenverbindung in 150 ccm 30-proc. Natronlauge gab man unter Eiskühlung 30 g Hydroxylamin-chlorhydrat und überließ die Mischung 3—4 Tage sich selber. Erst nach dieser Zeit trat die Enolreaktion nicht mehr ein. Das an der Oberfläche abgeschiedene Öl trennte man mit Äther ab, löste nach dem Verjagen des Äthers den Rückstand in dem $1^1/_2$fachen Volumen konz. Salzsäure und verdünnte mit Wasser. Hierbei schied sich ein Teil des Öles ab, während der Rest erst durch Zusatz überschüssiger Soda in Freiheit gesetzt wurde.

Die erste Substanz — 12 g — erwies sich als *1-Methyl-cyclohexanon*, wie durch Analyse, physikalische Konstanten und Schmelzpunkt des Semicarbazons, der für sich und in Mischung mit einem Vergleichspräparat bei 189—190° lag, festgestellt wurde.

Der basischere Anteil, 6—8 g bei verschiedenen Versuchen, siedete unter 15 mm Druck bei 108—110°, erstarrte in einer Eis-Kochsalzmischung zum Teil, wurde aber bei Zimmertemperatur wieder flüssig. Analysen und optisches Verhalten ergaben, daß der Körper ein *Oxim* des *Methyl-cyclohexanons* war.

Allerdings erhielt Wallach[1]) aus jenem Keton ein Oxim vom Schmelzp. 43—44°, gibt jedoch an, daß daneben ein flüssiges Produkt entstand, in dem er eine stereoisomere Modifikation vermutet. Dieckmann[2]) konnte das Oxim nur als Öl gewinnen. Ein Vergleichspräparat, das wir in stark alkalischer Lösung aus reinem Methyl-cyclohexanon darstellten, ver-

[1]) A. **346**, 251 (1906). [2]) A. **317**, 107 (1901).

Digitized by Google

hielt sich ebenso wie das oben beschriebene Präparat. Es hängt also offenbar von den Versuchsbedingungen ab, ob man die eine oder die andere Form des Oxims oder Gemische von beiden erhält.

Die stark alkalische Flüssigkeit neutralisierte man nach Entfernung der eben besprochenen Produkte unter Eiskühlung vorsichtig mit konz. Salzsäure, gab ein paar Tropfen Sodalösung hinzu, nahm das abgeschiedene rotbraune Öl in Äther auf, dampfte ein, löste den Rückstand im halben Volumen konz. Salzsäure und verdünnte stark mit Wasser. Das ausfallende Öl — 11—14 g bei den einzelnen Versuchen — ging unter 11 mm Druck zwischen 86° und 90° über und bestand aus einer Mischung von etwa 3 Teilen *α-Isoxazol* und 1 Teil *γ-Derivat.*

Als man die dünne salzsaure Lösung mit Soda alkalisch machte, schied sich wiederum ein Öl ab, das sich bei der Rektifikation im Vakuum in zwei Produkte zerlegen ließ. Der niedriger siedende Anteil erwies sich als eine weitere Menge des *Methyl-cyclohexanon-oxims*; der Nachlauf, der sich bei höherem Erhitzen unter Ammoniakentwicklung zu zersetzen begann, wurde als das *α-Aminoderivat* des *βγ-Methyl-tetrahydrobenz-isoxazols* (vgl. nachstehende Arbeit) erkannt, das durch Umlagerung aus dem Oxim des Cyan-methyl-cyclohexanons entstanden war.

α,β-[1'-Methyl-tetrahydrobenz]-isoxazol (III).

Zur Gewinnung reiner Präparate dieser Verbindung löst man Isoxazolgemische, die reich an *α*-Derivat sind, im doppelten Volumen Äthylalkohol, fügt eine alkoholische Lösung von *Sublimat* hinzu — es wurde gewöhnlich etwas mehr als die äquimolekulare Menge angewendet —, läßt Wasser bis zur beginnenden Trübung zutropfen und reibt dann kräftig mit einem Glasstab. Die *Doppelverbindung* scheidet sich in langen Prismen ab und kann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Die Ausbeute beträgt etwa 80 Proc. d. Th.

Die Substanz schmilzt lufttrocken konstant bei 66°. Leicht löslich in Äther, Methyl- und Äthylalkohol, Aceton und Benzol; unlöslich in kaltem Wasser und Benzin. Sie stellt eine Verbindung von *1 Molekül Quecksilberchlorid* mit *2 Molekülen des Isoxazols* dar und enthält anscheinend noch 1 Molekül Wasser. Da auf den Wassergehalt jedoch nur aus dem Ergebnis der Quecksilberbestimmung geschlossen wird — die direkte Wasserbestimmung scheiterte an der allzu großen Flüchtigkeit des Quecksilberchlorids, das bereits

Digitized by Google

im Vakuum über Schwefelsäure in beträchtlichem Maße wegsublimierte —, muß die Richtigkeit dieser Annahme dahingestellt bleiben.

0,3415 g Subst.: 0,1409 g HgS.

$(C_6H_{11}ON)_2.HgCl_2$	Ber. Hg 36,8.	
$(C_6H_{11}ON)_2.HgCl_2.H_2O$	Ber. Hg 35,6	Gef. Hg 35,6.

Die Quecksilberverbindung scheidet sich nur dann ab, wenn in den Isoxazolgemischen die α-Verbindung stark überwiegt, denn größere Mengen des γ-Derivates verhindern die Fällung. Beispielsweise konnte aus Mischungen gleicher Teile der beiden Isomeren mit Sublimat kein Niederschlag erhalten werden.

Um das *Isoxazol* aus der Verbindung frei zu machen, erwärmte man sie mit verdünnter Salzsäure, machte dann mit Soda alkalisch, trieb das Isoxazol mit Wasserdampf über, trocknete es in Äther über Natriumsulfat und rektifizierte es im Vakuum.

Für ein besonders reines Präparat wurden die Konstanten bereits früher (a. a. O.) mitgeteilt. An einem anderen wurde gefunden:

$$\text{Siedep.}_{11} = 85—86^\circ;\quad d_4^{20} = 1{,}059;\quad n_{He}^{20} = 1{,}4917.$$

0,2772 g Subst: 0,7093 g CO_2, 0,2032 g H_2O. — 0,1286 g Subst.: 11,5 ccm N (15°, 753 mm).

$C_6H_{11}ON$	Ber. C 70,0	H 8,0	N 10,2
	Gef. „ 69,8	„ 8,2	„ 10,3.

β,γ-[*1'-Methyl-tetrahydrobenz*]-*isoxazol* (IV).

Die Zerstörung des α-Derivates in Isoxazolgemischen durch Natriummethylat oder -äthylat und die Isolierung der unverändert gebliebenen γ-Verbindung führt man in der bereits oben beschriebenen Weise durch. Läßt man das Gemisch mit dem Alkoholat genügend lange stehen, so ist das erhaltene γ-Isoxazol bereits vollkommen frei von α-Derivat, andernfalls muß man die Behandlung wiederholen.

Auch für diese Verbindung seien die Konstanten eines zweiten Präparates mitgeteilt: $\text{Siedep.}_{10} = 90—91^\circ$; $d_4^{20} = 1{,}051$; $n_{He}^{20} = 1{,}4880$.

0,1726 g Subst.: 0,4415 g CO_2, 0,1256 g H_2O. — 0,1631 g Subst.: 14,1 ccm N (14°, 757 mm).

$C_6H_{11}ON$	Ber. C 70,0	H 8,0	N 10,2
	Gef. „ 69,8	„ 8,1	„ 10,1.

Digitized by Google

Oxim des 3-Methyl-2-keto-cyclohexyl-formaldehyds (Va)
oder des
3-Methyl-2-oxy-cyclohexen-(1)-formaldehyds (Vb).

a) *Aus dem Äthyläther des Oxymethylenderivates.* Dieser *Äther* wurde nach einem Claisenschen Verfahren[1]) zur Verätherung von Oxymethylenverbindungen in einer Ausbeute von 83 Proc. d. Th. gewonnen. Es ist ein ganz schwach gelblich gefärbtes Öl, das einen anhaftenden, charakteristischen ätherischen Geruch besitzt und, wie bei diesen Äthern üblich, erheblich höher siedet als die Stammsubstanz, nämlich bei 117° bis 119° unter 13 mm Druck, während für das Oxymethylen-methylcylohexanon Siedep.$_{10}$ = 79—80° gefunden wurde. Gegen Alkali ist die Substanz leidlich beständig, so daß sie von Resten des Ausgangsmaterials durch Schütteln mit verdünnter Lauge befreit werden kann. Dagegen wird sie durch Säuren so leicht verseift, daß auf Zusatz von Eisenchlorid bereits nach wenigen Sekunden die Enolreaktion aufzutreten beginnt.

0,1890 g Subst.: 0,4927 g CO_2, 0,1621 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_2$ Ber. C 71,4 H 9,6. Gef. C 71,1 H 9,6.

$d_4^{18,3}$ = 1,0059; daraus $d_4^{4,3}$ = 1,0049. — d_4^{20} = 1,000. — n_α = 1,48473, n_{He} = 1,48854, n_β = 1,49833 bei 14,3°. — n_{He}^{20} = 1,4860.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{16}O{<}O''{>}$ (168,13)	47,12	47,37	0,82
Gef.	47,92	48,25	1,14
EM	+ 0,80	+ 0,88	+ 0,32
EΣ	+ 0,48	+ 0,52	+ 39%

Zur Umwandlung in ein *Oxim* löste man den Äther (15 g) in der dreifachen Menge Methylalkohol und gab unter Eiskühlung eine wäßrige, mit der äquivalenten Menge Soda versetzte Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (12 g) hinzu. Nach 3 Stunden saugte man den Alkohol ab, versetzte mit Wasser, nahm in Äther auf, trocknete über Natriumsulfat und destillierte nach dem Verjagen des Äthers das hinterbliebene Öl vorsichtig im Vakuum. Ein Teil spaltete hierbei bereits Wasser ab und verwandelte sich in Isoxazol; ein größerer Teil, der unter 11 mm Druck bei 140—144° als zähflüssiges, farbloses Öl überging, erwies sich bei der Analyse als *Oxim*, aber nicht des Äthers, sondern der *Stammsubstanz*.

0,1350 g Subst.: 10,6 ccm N (16°, 746 mm). — 0,1042 g Subst.: 8,2 ccm N (16°, 746 mm).

$C_8H_{13}O_2N$ Ber. N 9,0. Gef. N 8,9, 9,0.

[1]) Vgl. A. 415, 211 (1918).

Digitized by Google

Der Körper hat sowohl saure wie basische Eigenschaften. Beim Kochen mit verdünnten Säuren entstand in der Hauptsache das α-Isoxazolderivat.

b) *Aus dem freien Oxymethylenderivat.* Man arbeitete ähnlich wie beim vorigen Versuch, destillierte aber das Reaktionsprodukt nicht, sondern brachte es nach möglichstem Absaugen des Äthers in einer Kältemischung zum Erstarren und preßte es auf Ton ab. Die Ausbeute betrug 60 Proc. d. Th.

Das *Oxim* schmilzt nicht ganz scharf bei 66—68°. Versucht man es aus Schwerbenzin, in dem es schwer löslich ist, umzukrystallisieren, so sinkt der Schmelzpunkt, da der Körper infolge der Erwärmung bereits Wasser abzuspalten beginnt, wie der auftretende Geruch nach Isoxazol anzeigt. Bei der Destillation im Vakuum zersetzt sich das Oxim zum größten Teil. Nicht nur in den meisten organischen Mitteln, sondern auch in Wasser löst es sich leicht.

0,1004 g Subst.: 0,2263 g CO_2, 0,0747 g H_2O. — 0,1458 g Subst.: 10,9 ccm N (8°, 751 mm).

$C_8H_{13}O_2N$	Ber. C 61,0	H 8,4	N 9,0
	Gef. „ 61,5	„ 8,3	„ 8,9.

Ein *Dibenzoylderivat* des Oxims, das in Pyridin hergestellt wurde, konnte nur als zähflüssiges Öl erhalten werden.

0,1630 g Subst.: 5,4 ccm N (7,5°, 753 mm).

$C_{22}H_{21}O_4N$	Ber. N 3,9	Gef. N 4,0.

α-Methyl-pimelinsäure.

Kocht man das α- oder γ-Ioxazolderivat mit 20-proc. alkoholischer Natronlauge unter Rückfluß, so ist erst nach 3 bis 4 Tagen die Ammoniakentwicklung beendet. Man dampft zur Trockne, säuert mit Salzsäure stark an, zieht die organische Säure mit Äther aus und verjagt dann den Äther. Meist bleibt ein gelblich gefärbtes Öl zurück, das über Schwefelsäure allmählich erstarrt. Durch Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle wird die Substanz weiter gereinigt.

Die Angaben über den Schmelzpunkt der *α-Methyl-pimelinsäure* schwanken zwischen 57° und 59° [1]; wir fanden ihn bei den kleinen Mengen, die uns zur Verfügung standen, bei 55—57°.

[1]) Zelinsky u. Generosow, B. **29**, 731 (1896); Einhorn und Ehret, A. **295**, 177 (1897); Dieckmann, A. **317**, 108 (1901).

Digitized by Google

II. Über Cyan-cyclohexanone und einige ihrer Umwandlungsprodukte;

von *K. v. Auwers*, *Th. Bahr* und *E. Frese*.

Da bei der Darstellung der in der voranstehenden Arbeit beschriebenen Tetrahydrobenz-isoxazole größere Mengen von *1-Cyan-cyclohexanon-(2)* und dessen *3-Methylderivat* gewonnen wurden, benutzten wir die Gelegenheit, um diese reaktionsfähigen Substanzen nach verschiedenen Richtungen hin zu untersuchen.

Die beiden Cyanketone entstehen, wie berichtet, leicht durch Einwirkung von alkoholischem Alkali auf das *α,β-Tetrahydrobenz-isoxazol* und dessen *Homologes*; die Temperatur kann dabei unter 0° liegen oder bis etwa 40° ansteigen; erst bei längerem Erwärmen auf diese oder höhere Temperatur treten weitere Veränderungen ein. Beide Körper sind farblose, fast geruchlose Öle; die Stammsubstanz ist in Wasser mäßig löslich, das Methylderivat nur wenig. Von wäßriger Natronlauge und Soda werden sie beide leicht aufgenommen, während auffallenderweise das *1-Cyan-cyclopentanon* nach den Beobachtungen von Best und Thorpe[1]) in diesen Medien unlöslich ist und erst von alkoholischem Alkali angegriffen wird. Trotz ihrer Löslichkeit in Alkalien verhalten sich die beiden Cyan-cyclohexanone gegen Eisenchlorid nicht wie Enole, denn die Stammsubstanz färbt sich mit diesem Reagens nur schwach grün, und das Homologe gibt gar keine Färbung.

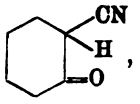
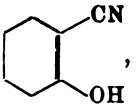
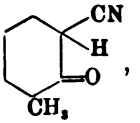
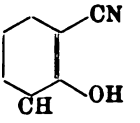
Aus den spektrochemischen Bestimmungen leiten sich folgende EΣ-Werte ab:

	EΣ_α	EΣ_D	E($\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$)	E($\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$)
Cyan-cyclohexanon	+ 0,33	+ 0,33	+ 10 Proc.	+ 6 Proc.
Methyl-cyan-cyclohexanon	+ 0,10	+ 0,09	+ 4 „	+ 2 „ .

Die Zahlen lassen darauf schließen, daß in homogenem Zustand die *Stammsubstanz* zwar ganz überwiegend in der *Ketoform* (Ia) besteht, immerhin aber eine nicht zu vernachlässigende Menge *Enol* (Ib) enthält, während das *Methylderivat* praktisch als reines Keton (IIa) zu betrachten ist, also erst unter dem Einfluß von Alkali in das Enol (IIb) übergeht.

[1]) Soc. **95**, 710 (1909).

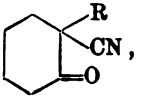
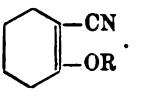
Digitized by Google

Ia  , Ib  , IIa  , IIb 

Bestätigt wurden diese Schlüsse durch Bromtitrationen, die für die *Stammsubstanz* im Mittel 10,5 Proc. Enol, für die Methylverbindung aber nur 1,7 Proc. ergaben.

Alkylierung.

Zur Aufklärung der Konstitution eines Umwandlungsproduktes des Cyan-cyclohexanons (s. unten) war es wünschenswert, ein *Alkylderivat* des Cyanketons kennen zu lernen. Die Beobachtungen, die bei der Alkylierung gemacht wurden, regten zu einem näheren Studium dieser Reaktion an, das noch nicht abgeschlossen ist. Es sei daher vorläufig nur mitgeteilt, daß bei der Alkylierung des Cyan-cyclohexanons mit Halogenalkylen und Natriumalkoholat regelmäßig *C- und O-Alkylderivate* (III und

III  , IV  .

IV) nebeneinander entstehen, daß aber das Mengenverhältnis der Isomeren sowohl von der Natur des Halogens wie von der des Alkyls abhängt. Es erinnert dies an ähnliche Beobachtungen, die auf anderen Gebieten gemacht worden sind.[1]) Über die anscheinend bestehenden Gesetzmäßigkeiten soll berichtet werden, sobald die bisherigen Versuche nachgeprüft und durch weiteres Material ergänzt worden sind. Nur die bei dieser Gelegenheit dargestellten neuen Substanzen sollen bereits jetzt beschrieben werden. Die Trennung der Isomeren beruht darauf, daß nur die C-Derivate Semicarbazone liefern. Die O-Äther werden in bekannter Weise durch Säuren in der Hitze leicht verseift.

Auch hinsichtlich der Alkylierung scheint ein Unterschied zwischen dem Cyan-cyclohexanon und seinem Ringhomologen, dem *Cyan-cyclopentanon*, zu bestehen, denn Best und Thorpe[2]) erwähnen bei der Methylierung und Äthylierung dieses Ketons

[1]) Vgl. z. B. Claisen, Z. Ang. 36, 478 (1923); Auwers u. Allardt, B. 57, 1098 (1924).

[2]) A. a. O. S. 711f.

Digitized by Google

nur die Bildung von *C-Derivaten.* Eine genaue Vergleichung der beiden Ketone ist in Aussicht genommen.

Einwirkung von Hydroxylamin: Amino-isoxazole.

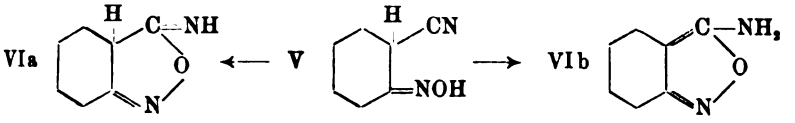
Durch vorsichtige Behandlung der Cyan-cyclohexanone mit freiem Hydroxylamin in Abwesenheit von Alkali erhält man ihre normalen *Oxime.* Man muß bei ihrer Darstellung höhere Temperatur und längeres Stehenlassen der Reaktionsgemische vermeiden, da sie sich leicht in alkaliunlösliche, ausgesprochen *basische Körper* umlagern. Besonders rasch wird diese Umwandlung durch *Alkali* bewirkt; übergießt man diese Oxime mit verd. Natronlauge, so lösen sie sich auf, im nächsten Augenblick scheiden sich aber bereits die Basen ab. Es genügt auch, eine wäßrige Aufschlämmung der Oxime mit einigen Tropfen Natronlauge zu schütteln, um diese Umlagerung herbeizuführen. Man erhält daher die Basen an Stelle der Oxime, wenn man die Cyanketone in alkalischer Lösung mit Hydroxylamin versetzt. Die Reaktion ist so empfindlich, daß sie zum Nachweis kleiner Mengen des Cyanketons dienen kann. Auch aus den Oxymethylenderivaten der Cyclohexanone kann man diese Basen direkt gewinnen, wenn man sie mit einem Überschuß von Hydroxylamin und Alkali behandelt: aus den zunächst gebildeten Oximen entsteht ein Gemisch von α- und γ-Isoxazolderivat; die α-Verbindung wird durch die Lauge zum Cyanketon aufgespaltet; dieses reagiert mit noch vorhandenem Hydroxylamin und endlich wird das neue Oxim durch das Alkali in die Base verwandelt. Da sich aber gleichzeitig andere Prozesse abspielen und das γ-Isoxazolderivat an diesen Umwandlungen nicht teilnimmt, ist dieses abgekürzte Verfahren zur Darstellung der Basen nicht empfehlenswert.

Daß die Oxime der α-Cyanketone vom Typus des *Cyanacetons*, seiner Alkylderivate und des *ω-Cyan-acetophenons* leicht veränderlich sind und in Basen übergehen, ist bereits von Obrégia[1]), Hanriot[2]) und Burns[3]) festgestellt worden, doch gehen die Ansichten über die Natur der Umlagerungsprodukte auseinander. Hanriot erblickt in ihnen *α-Amino-isoxazole*, während Burns die Formulierung als *Imino-isoxazoline* bevorzugt.

[1]) A. **266**, 328 (1891). [2]) Bl. [3] **5**, 773 (1891).
[3]) J. pr. [2] **47**, 120 (1893).

Digitized by Google

Im vorliegenden Fall würde also zu entscheiden sein, ob beispielsweise aus dem Oxim des einfachen Cyan-cyclohexanons (V) eine Verbindung VIa oder VIb entsteht.



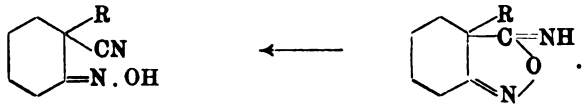
Die Tatsache, daß unsere bicyclischen Basen verhältnismäßig beständig gegen heißes Alkali sind, spricht zugunsten der Formel VIb, denn eine Imidoverbindung VIa würde voraussichtlich rasch unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt werden. Ferner kondensieren sich die Basen glatt unter Austritt von Wasser mit 1 Molekül eines Aldehyds, beispielsweise mit p-Nitrobenzaldehyd, was gleichfalls auf die Anwesenheit einer Aminogruppe schließen läßt. Damit steht im Einklang, daß die Base aus Cyan-cyclohexanonoxim beim Erhitzen mit Brommetyl *zwei* Methylgruppen aufnimmt. Besonders beweisend für die Aminonatur dieser Basen ist, daß ihre Monoacylderivate so stark sauer sind, daß sie sich in verd. Laugen spielend leicht lösen, denn Acylderivate von Verbindungen nach VIa sollten indifferente Substanzen sein. Wir haben uns davon überzeugt, daß sich die Acylverbindungen der von den früheren Forschern untersuchten Basen, z. B. das Acetylderivat der aus dem Cyan-acetophenon entstehenden Substanz, ebenso verhalten, haben aber in der Literatur keine Angabe hierüber finden können. Beim Ansäuern fallen die Acylverbindungen unverändert wieder aus. Daß der Eintritt des Isoxazolrestes in die Aminogruppe von Säureamiden die Acidität dieser Substanzen so verstärkt, ist bemerkenswert und spricht für den „aromatischen" Charakter dieses Ringsystems.

Aus den angeführten Tatsachen erhellt zur Genüge, daß die Umlagerungsprodukte der Cyclohexanon-oxime *α-Amino-β,γ-tetrahydrobenz-isoxazole* nach VIb sind, und ebenso wird man die sich analog verhaltenden monocyclischen Basen der obengenannten Forscher als *α-Amino-isoxazole* ansehen dürfen.

Im Gegensatz zu den besprochenen Verbindungen sind die Oxime derjenigen 1-Cyan-cyclohexanone, in denen das in 1-Stellung befindliche Wasserstoffatom durch einen Kohlenwasserstoffrest

Digitized by Google

ersetzt ist, vollkommen beständige Substanzen; eine Umlagerung nach dem Schema



findet *nicht* statt. Auch dies beweist, daß zur Bildung hydroaromatischer Imino-isoxazoline keine Neigung besteht, eine Isomerisierung jener Oxime daher nur dann eintritt, wenn diese dabei in das bevorzugte „aromatische" System der Amino-isoxazole übergehen können.

Wie die Oxime der acyclischen α-Cyanketone lagern sich auch deren *Phenylhydrazone* mehr oder weniger leicht in cyclische Basen, *1-Phenyl-5-amino-pyrazole*, um.[1]) Voraussichtlich werden sich die Phenylhydrazone der α-Cyan-cyclohexanone entsprechend verhalten, doch haben wir dies noch nicht geprüft.

Einwirkung von Ammoniak: Cyan-amino-cyclohexene.

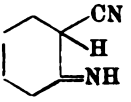
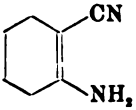
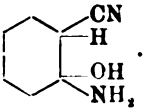
Als man die Beständigkeit des Cyan-cyclohexanons gegen Natriumäthylat in der Wärme untersuchte, prüfte man von Zeit zu Zeit das Verhalten des Produktes gegen Ammoncarbonatlösung, in der das Keton kaum löslich ist, während sich durch Spaltung entstandene Säure darin lösen mußte. Aus einer dieser Proben schieden sich nach einiger Zeit lange, farblose Nadeln einer Substanz ab, die beim Verreiben mit konz. Salzsäure ein Chlorhydrat lieferte. Von Wasser wurde das Salz, das auch durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung der Base gewonnen werden konnte, zunächst aufgenommen, doch trübte sich die Flüssigkeit bald, und es fiel zurückgebildetes Cyanketon aus. Ein anderer Weg zur Darstellung des basischen Körpers bestand darin, daß man Ammoniak in eine ätherische Lösung des Cyanketons einleitete und das primäre Reaktionsprodukt, einen festen Körper, einige Zeit in Wasser aufgeschlämmt stehen ließ. In ähnlicher Weise wurde eine homologe Base aus dem Methyl-cyan-cyclohexanon gewonnen.

Ihrer Zusammensetzung nach sind diese Basen durch Austausch des Sauerstoffs der Ketone gegen eine Imidogruppe

[1]) Vgl. z. B. Mohr, J. pr. [2] 90, 223 (1914); dort weitere Literaturangaben.

Digitized by Google

entstanden; man könnte also der Stammsubstanz die Formel VIIa erteilen.

VIIa  VIIb  VIII 

Für diese Formel spricht die Leichtigkeit, mit der diese Substanzen durch verdünnte Säuren — alkoholisches Alkali ist etwas weniger wirksam — in die Ketone zurückverwandelt werden; auch gelang es nicht, die methylierte Base mit Aldehyden zu kondensieren. Andererseits erhielt man aber aus der methylierten Base mit Benzoylchlorid ein sehr beständiges Benzoylderivat, das sowohl sauren wie basischen Charakter besitzt. Von einer Iminoverbindung nach VIIa kann sich eine derartige Substanz nicht ableiten, sie muß vielmehr ein Derivat der tautomeren Form VIIb sein. In den ausgedehnten Untersuchungen von E. v. Meyer[1]) und seinen Schülern über „dimolekulare Nitrile" finden sich zahlreiche Beobachtungen, aus denen gleichfalls hervorgeht, daß diese Basen im Sinne beider Formeln reagieren können.

Eine vorläufige *spektrochemische* Untersuchung der methylierten Base ergab, daß ihr Brechungsvermögen stark exaltiert ist, denn es ergab sich $E\Sigma_{Refr.} = +1{,}23$. Die Bestimmungen sind allerdings nicht ganz zuverlässig, da die Substanz sich bei der Beobachtungstemperatur von 100° zu bräunen begann, und der Schmelzpunkt um etwa 5° sank. Als annähernd richtig dürfen aber die gefundenen Werte betrachtet werden. Das optische Verhalten des Körpers entspricht somit unzweideutig einer Konstitution nach VIIb, denn für derartige Substanzen lassen die spektrochemischen Regeln starke Exaltationen voraussehen, während die nach VIIa gebauten Isomeren mit der Theorie annähernd übereinstimmendes Brechungs- und Zerstreuungsvermögen besitzen müssen. Eine eingehendere spektrochemische Prüfung dieser Körpergruppe ist in Aussicht genommen.

Der Bildungsweg dieser Cyan-amino-cyclohexene führt über Anlagerungsprodukte von der Form VIII, die primär aus den Cyanketonen und Ammoniak entstehen. Sie lassen sich ohne Schwierigkeit darstellen, sind aber wenig beständig, denn an der Luft zerfallen sie in ihre Bestandteile, und in wäßriger Aufschlämmung gehen sie allmählich unter Abspaltung von Wasser in die besprochenen Aminonitrile über.

[1]) Vgl. z. B. J. pr. [2] 52, 81 (1895); 78, 497 (1906); 90, 1 (1914).

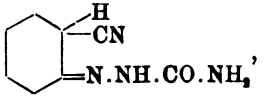
Digitized by Google

Semicarbazone und deren Umwandlungsprodukte.

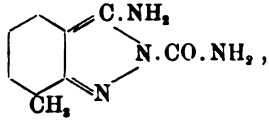
Schon E. v. Meyer[1]) beobachtete, daß aus einfachen Cyanketonen und Semicarbazid an Stelle der normalen Semicarbazone Umlagerungsprodukte entstehen können, die *Carbonamide* von *Amino-pyrazolen* oder *Imino-pyrazolinen* darstellen.

Die beiden von uns untersuchten Cyan-cyclohexanone verhalten sich bei der Einwirkung von Semicarbazid etwas verschieden, denn aus der *Stammsubstanz* erhält man ohne Schwierigkeit das zugehörige *Semicarbazon* (IX), während aus dem

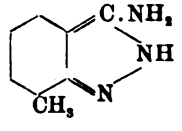
IX



X



XI



methylierten Cyanketon auch bei vorsichtigem Arbeiten sogleich das *Aminopyrazolderivat* (X) entsteht.

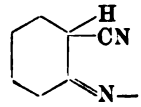
Die weiteren Umwandlungen dieser Körper sind bis jetzt vorzugsweise an dem höheren Homologen studiert worden, die Besprechung soll sich daher auf diese Verbindungsreihe beschränken.

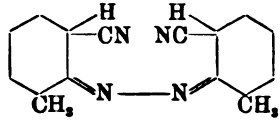
Kocht man das bicyclische Carbonamid mit *konzentrierter* Salzsäure oder starker Lauge, so wird in normaler Weise die Gruppe $-CONH_2$ abgespaltet, und man erhält glatt das *7-Methyl-3-amino-4,5,6,7-tetrahydro-indazol* (XI). Erhitzt man jedoch das Carbonamid mit *verdünnter* Salzsäure oder Essigsäure oder Oxalsäure auf dem Wasserbad, so tritt neben dem Amino-hydroindazol, das eine in Wasser leicht lösliche, etwas klebrige, hygroskopische Substanz darstellt, eine schwer lösliche Verbindung vom Schmelzpunkt 229—231° auf. Als Hauptprodukt gewinnt man diesen Körper, wenn man das Methyl-cyan-cyclohexanon mit essigsaurem Semicarbazid bei 60° behandelt. Es scheidet sich *Hydrazodicarbonamid* ab, und im Filtrat von diesem Reaktionsprodukt befindet sich eine äquimolekulare Menge des neuen Körpers.

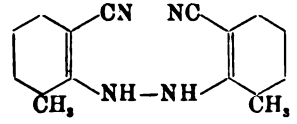
Nimmt man an, daß sich primär das Semicarbazon des Methyl-cyanketons bildet, so entsteht darnach die Substanz aus 2 Molekülen des Semicarbazons durch Abspaltung der Reste $-NH.CO.NH_2$, die zum Hydrazodicarbonamid zusammentreten,

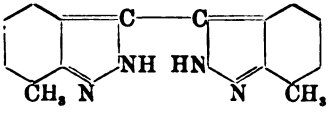
[1]) Vgl. z. B. J. pr. (2) **90**, 8 (1914).

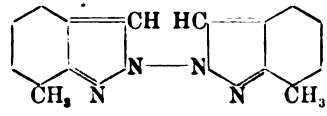
Digitized by Google

und Vereinigung der Radikale  . Hierbei können — wenn man von ferner liegenden Möglichkeiten absieht — 4 verschiedene Verbindungen entstehen, auf die sowohl die Analysen wie das Molekulargewicht stimmen.

XII  ,

XIII  ,

XIV  ,

XV 

Da der Körper eine kräftige Base ist und sich gegen nascierenden Wasserstoff sehr widerstandsfähig erweist, kommen die beiden ersten Formeln nicht in Betracht, zumal auch bei mehrstündigem Kochen mit 20-procentiger alkoholischer Lauge kein Ammoniak entwickelt wurde.

Um zwischen den beiden anderen Symbolen zu entscheiden, versuchte man die Substanz zu acetylieren und zu methylieren. Es gelang, je nach den Versuchsbedingungen ein *Monoacetyl-* und ein *Diacetyl-derivat* zu erhalten, die sich beide durch konz. Schwefelsäure in die Stammsubstanz zurückverwandeln lassen. Die Monoacetylverbindung besitzt schwach basische und schwach saure Eigenschaften; das Diacetat verhält sich gegen Säuren und Basen indifferent.

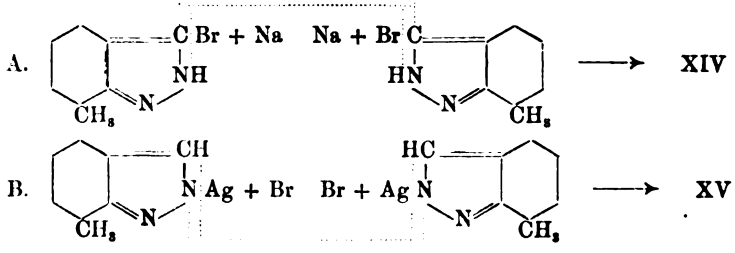
Beim Erhitzen der Base mit Jodmethyl im Rohr entstand ein *Dimethylderivat*, das den Charakter einer tertiären Base besitzt und, wie die Stammsubstanz ein *Pikrat* liefert. Als man aus diesem Pikrat, das in gelben Nadeln vom Schmelzp. 244° bis 245° krystallisiert, durch Lauge die Base zurückgewinnen wollte, entstand statt ihrer ein orangeroter Körper vom Schmelzpunkt 189—191°. Durch verdünnte Säuren wurde diese Substanz sofort in das höher schmelzende gelbe Pikrat zurückverwandelt; dasselbe geschah in der Regel auch beim Kochen mit organischen Mitteln, doch konnte die Verbindung aus Methylalkohol umkrystallisiert werden, ohne sich zu verändern. Die Analysen ergaben, daß beide Körper Verbindungen von 1 Molekül

Digitized by Google

des Dimethylderivates und 1 Molekül Pikrinsäure sind, das orangerote Produkt jedoch noch 1 Molekül Wasser enthält. Seine Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien könnte vermuten lassen, daß es kein Salz der Pikrinsäure ist, sondern diese in anderer Bindungsform enthält. Jedoch läßt sich aus ihm die Pikrinsäure durch konz. Salzsäure verdrängen, und man kann auf diesem Umweg die ursprüngliche Base zurückerhalten. Die Stammbase vom Schmelzp. 229—231° verhält sich gegen Pikrinsäure insofern anders, als ihr Pikrat durch Laugen in normaler Weise in seine Bestandteile zerlegt wird.

Das Ergebnis der Acetylierung und Methylierung entscheidet zugunsten der Formel XIV. Der Körper kann demnach als *3,3-Di-[7-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-indazyl]* bezeichnet werden. Die zu seiner Entstehung erforderliche Wanderung eines Wasserstoffatoms in dem oben wiedergegebenen Radikal bietet bei der großen Wandlungsfähigkeit ähnlicher Komplexe nichts auffälliges; bemerkenswerter erscheint der leichte Zusammenschluß der neuen Radikale, da nach den bisherigen Beobachtungen Pyrazole Indazole und ihre Hydrierungsprodukte im allgemeinen wenig Neigung zur Bildung bimolekularer Verbindungen zeigen.

Um die Konstitution der Verbindung, wenn möglich, auch durch die Synthese zu beweisen, versuchte man Substanzen von der Struktur XIV und XV auf folgenden Wegen darzustellen:



3-Halogenindazole lassen sich nach Bamberger[1]) aus den sogenannten Triazolenen durch Kochen mit Halogenwasserstoffsäuren darstellen oder bequemer nach Auwers und Lohr[2]) durch Behandlung von Indazolen mit Halogen und Natronlauge. Beide Verfahren versagten aber, als man sie zur Gewinnung der entsprechenden Tetrahydroverbindungen verwenden wollte, denn aus dem Triazolenderivat erhielt man unerfreuliche Produkte, aus denen sich keine einheitliche Substanz herausarbeiten ließ, und bei der

[1]) Vgl. z. B. A. **305**, 304 (1899). [2]) J. pr. [2] **108**, 305 (1924).

Digitized by Google

Einwirkung von Brom und Natronlauge auf das 7-Methyl-tetrahydroindazol wurde dieses wider Erwarten nicht angegriffen.

Bessere Ergebnisse lieferte eine dritte Versuchsreihe. Als man zu einer ätherischen Lösung des Silbersalzes vom 7-Methyl-tetrahydroindazol[1]) Brom gab, erhielt man ein *halogenfreies* und ein *halogenhaltiges* Produkt, deren Mengenverhältnis mit den Versuchsbedingungen wechselte. Der halogenfreie Körper, der sofort sehr rein war, schmolz bei 272—273°, war der Molekulargewichtsbestimmung zufolge aus 2 Molekülen des Silbersalzes entstanden und verhielt sich indifferent gegen Säuren und Alkalien. Ebenso blieb er beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unverändert; er enthält daher keine Iminogruppen. Nimmt man die oben für das Silbersalz gegebene Formel als richtig an, so muß die neue Verbindung nach dem Schema B entstanden sein und stellt das *2,2-Di-[7-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-indazol]* (XV) dar. Seine Verschiedenheit von dem durch Zersetzung des Semicarbazons entstandenen Körper ist ein weiterer — indirekter — Beweis für dessen Struktur. Auffallend könnte erscheinen, daß die bei 273° schmelzende Substanz von nascierendem Wasserstoff ebensowenig angegriffen wird wie das Isomere, doch fehlt es nicht an ähnlichen Beispielen. So bleibt nach Wieland und Schamberg[2]) das *Tetrabenzylhydrazin* auch bei stundenlangem Erhitzen mit Zinkstaub und Eisessig unverändert.

In dem halogenhaltigen Produkt, das anfangs zähflüssig war, nach einigen Tagen aber fest wurde, lag vermutlich das *7-Methyl-3-brom-tetrahydro-indazol* vor, doch ist dies nicht sicher, da es nicht gelang, den Körper völlig zu vereinigen. Aus diesem Grund lieferte auch ein synthetischer Versuch nach der Fittigschen Methode kein brauchbares Ergebnis; hier sind noch weitere Versuche erforderlich.

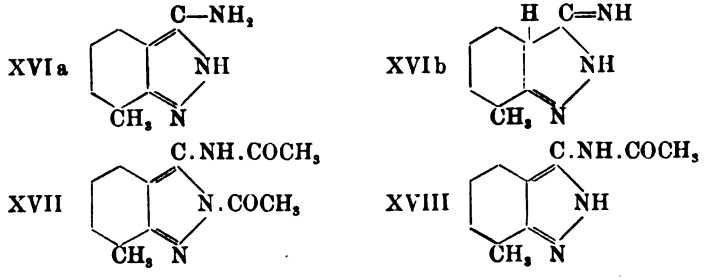
Hydrazinderivate und deren Umwandlungsprodukte.

Wie bereits bemerkt, geht das aus dem Methyl-cyan-cyclohexanon und Semicarbazid entstehende Carbonamid eines Pyrazolderivates beim Erhitzen mit starken Säuren in das *7-Methyl-3-amino-tetrahydro-indazol* über. Unmittelbar aus dem Cyanketon entsteht dieser Körper bei der Einwirkung von Hydrazin; die Reaktion ist so lebhaft, daß die Flüssigkeit ins Sieden gerät, wenn man nicht für genügende Kühlung sorgt. Analoge Um-

[1]) Auwers und Heidenreich, A. **434**, 305 (1923).
[2]) B. **53**, 1320 (1920).

Digitized by Google

setzungen hat E. v. Meyer[1]) bei den acyclischen α-Cyanketonen studiert, faßt aber die entstehenden Produkte als Iminoverbindungen auf. Es stehen darnach in dem von uns untersuchten Fall die Formeln XVIa und XVIb zur Wahl.



Für die erste spricht die Tatsache, daß die Base mit der äquimolekularen Menge *p-Nitrobenzaldehyd* glatt nach Art der primären Basen ein *Kondensationsprodukt* liefert.

Die gleiche Formel ergibt sich aus dem Verhalten der *Acetylierungsprodukte* des Körpers. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein *Diacetat*, das von verdünnter Natronlauge aufgenommen wird; bei längerem Stehen fällt aus dieser Lösung ein *Monoacetylderivat* aus, das basisch ist. Gibt man den beiden Verbindungen die Formeln XVII und XVIII, so ist dieser Unterschied verständlich: in der Diacetylverbindung wirkt der acetylierte Tetrahydro-indazylrest ähnlich wie der Rest des hydrierten Benz-isoxazols im Acetylderivat des oben besprochenen Amino-pyrazols, so daß beide Verbindungen sauren Charakter haben. Mit dem Wegfall des an die Iminogruppe gebundenen Acetyls wird jedoch der Heteroring zu einem positiven Bestandteil des Moleküls, und demgemäß ist die Monoacetylverbindung keine Säure mehr. Von einer Iminoverbindung kann sich dagegen kein Diacylderivat mit Säurecharakter ableiten. Eine erneute Untersuchung der Meyerschen Körper würde, soweit man nach den Literaturangaben urteilen kann, vermutlich ergeben, daß auch für sie die Auffassung als Amino-pyrazole den Vorzug verdient.

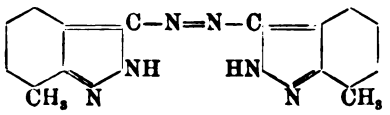
Als primäres Amin erweist sich schließlich das Einwirkungsprodukt von Hydrazin auf das Methyl-cyan-cyclohexanon auch

[1]) Vgl. z. B. J. pr. [2] **90**, 8 (1914).

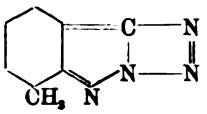
Digitized by Google

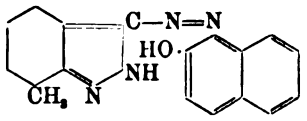
durch seine weitgehende chemische Ähnlichkeit mit den von Bamberger eingehend untersuchten 3-Amino-indazolen, für die Iminoformeln ernstlich nicht in Betracht gezogen werden können. Im einzelnen sind allerdings Gradunterschiede in der Reaktionsfähigkeit vorhanden.

Eine für die 3-Amino-indazole typische Reaktion besteht darin, daß sie in alkalischer Lösung schon durch den Sauerstoff der Luft annähernd quantitativ in tiefgefärbte Azokörper übergeführt werden.[1]) So leicht vollzieht sich die Oxydation bei dem hydrierten Methyl-indazol nicht, denn man kann stundenlang Sauerstoff durch seine Lösung in Natronlauge leiten, ohne daß eine Spur von Färbung auftritt. Fügt man aber Ferricyankalium hinzu, so färbt schon der erste Tropfen die Flüssigkeit rot und das *3,3'-Azo-[7-methyl-tetrahydro-indazol]* (XIX) scheidet sich aus. Der Körper ist orangerot und löst sich als schwache Base in Säuren, und zwar mit gelbroter Farbe.

XIX 

XX

XXI 

XXII 

Durch Zinnchlorür und Salzsäure läßt sich das Azoderivat in das Amino-hydro-indazol zurückverwandeln.

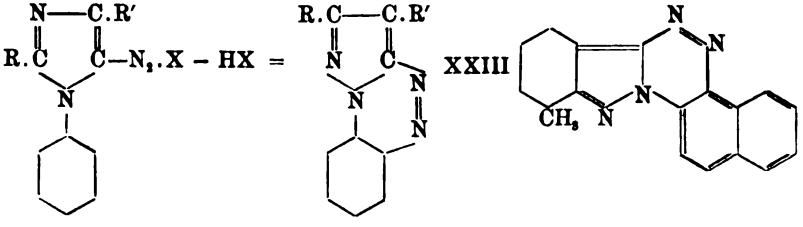
Diazotiert man das hydrierte Amino-indazol in *stark* saurer Lösung, so entsteht ein Diazoniumsalz, das leicht kuppelt (siehe unten). Aus *schwach* saurer Lösung scheidet sich dagegen ein gelber Niederschlag aus, in dem nach dem Vorbild der Bambergerschen Arbeiten ein „Diazohydroxyd" (XX) zu vermuten ist. Es gelang zwar nicht, die Substanz in reinem, krystallisierten Zustand zu gewinnen, jedoch lassen die Analysen kaum einen Zweifel darüber, daß das ursprünglich gebildete Diazohydroxyd ein Molekül Wasser abgespaltet hatte, in der fraglichen Substanz also das *7-Methyl-tetrahydro-indazol-triazolen* (XXI) vorlag. Vermutlich war das Präparat durch Beimengungen einer Diazoamidoverbindung verunreinigt, denn aus einer Reihe

[1]) **Bamberger u. Wildi, B. 39, 4276 (1906).**

Digitized by Google

von Literaturangaben[1]) geht hervor, daß aus analog konstituierten Amino-pyrazolen unter gleichen Bedingungen Diazoaminokörper entstehen.

Löst man das vermutliche Triazolen in Salzsäure, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, die mit β-Naphthol augenblicklich kuppelt; Salzsäure verwandelt also das Triazolen in ein Diazoniumsalz, was gleichfalls im Einklang mit Bambergers Beobachtungen steht. Das *Kupplungsprodukt* (XXII), das man einfacher erhält, indem man das Amin in stark saurer Lösung diazotiert und kuppelt, ist ein scharlachroter Körper, der sich in konz. Salzsäure mit weinroter, in konz. Schwefelsäure mit tief violetter Farbe löst. Durch Kochen mit den verschiedensten organischen Mitteln wird der Oxyazokörper in eine goldgelbe Substanz verwandelt, die von den genannten Säuren mit himbeerroter Farbe aufgenommen wird. Die Verbindung ist ein *Triazinderivat* (XXIII), das durch Austritt von 1 Molekül Wasser aus dem Azofarbstoff entsteht; auch diese interessante Reaktion ist zuerst von Bamberger[2]) beobachtet worden. Eine ähnliche Bildungsweise derartiger Triazine entdeckte E. Mohr[3]), als er die Diazoniumsalze aus N-Phenyl-amino-pyrazolen verkochte, wie folgendes Schema zeigt:



Diese Reaktionen, einschließlich der Entstehung der Triazolene, zeigen, daß die Diazoverbindungen aller Arten von Amino-pyrazolen eine besondere Neigung besitzen, polycyclische Verbindungen zu bilden, in denen das eine der beiden Stickstoffatome des Pyrazols gleichzeitig am Aufbau zweier Ringsysteme beteiligt ist.

---

[1]) Bamberger, A. **305**, 355 (1899); Michaelis u. Schäfer, A. **397**, 145 (1913); Mohr, J. pr. [2] **90**, 513 (1914).

[2]) B. **32**, 1797 (1899). [3]) J. pr. [2] **90**, 513 (1914).

Digitized by Google

Experimenteller Teil.

Cyan-cyclohexanone.

1-Cyan-cyclohexanon-(2) (I). Man läßt das Gemisch der aus Oxymethylen-cyclohexanon und Hydroxylamin erhaltenen Isoxazole unter den in der voranstehenden Arbeit angegebenen Bedingungen 12 Stunden mit Natriumalkoholat und Äther stehen, gibt so viel Wasser hinzu, als zur Lösung des ausgeschiedenen Natriumsalzes erforderlich ist, trennt die ätherische und wäßrige Schicht voneinander, schüttelt letztere mit Äther aus, säuert die alkalische Flüssigkeit dann an, nimmt das Cyanketon in Äther auf, trocknet über Natriumsulfat, verjagt den Äther und rektifiziert im Vakuum. Siedep.$_{10}$ = 132°; Siedep.$_{13}$ = 136°. Bei einem anderen Präparat war Siedep.$_{13}$ = 133°.

0,1352 g Subst.: 0,3380 g CO_2, 0,0938 g H_2O. — 0,1445 g Subst.: 14,8 ccm N (20°, 747 mm).

C_7H_9ON	Ber. C 68,3	H 7,4	N 11,4	
	Gef. „ 68,2	„ 7,7	„ 11,5.	

$d_4^{15,9}$ = 1,0741. — d_4^{20} = 1,070. — n_α = 1,47689, n_{He} = 1,47932, n_β = 1,48623, n_γ = 1,49156 bei 15,9°. — n_{He}^{20} = 1,4775.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_9O''N^{=C}$ (123,08)	31,97	32,11	0,49	0,80
Gef.	32,37	32,51	0,54	0,85
EM	+0,40	+0,40	+0,05	+0,05
$E\Sigma$	+0,33	+0,33	+10 %	+6 %

Angew. Subst.	$^n/_{10}$-Br	Enol (dir.)	$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$	Enol (indir.)
0,5634 g	*8,2* ccm [1])	*9,0* %[1])	9,4 ccm	10,3 %
0,5312 „	9,0 „	10,4 „	9,3 „	10,8 „

Die große Neigung zur Polymerisation, die dem Cyan-aceton eigen ist, tritt bekanntlich bei dessen Homologen nicht hervor. Ebenso ist auch das Cyan-cyclohexanon ziemlich beständig, jedoch keineswegs unbegrenzt haltbar. Läßt man das anfangs farblose, fast geruchlose Öl an der Luft stehen, so beginnt es nach 1—2 Tagen sich gelb zu färben, indem gleichzeitig ein süßlicher, unangenehm anhaftender Geruch auftritt. Bei längerem Stehen scheidet sich eine feste, weisse Substanz aus, die in organischen Mitteln schwer löslich ist. Rascher bildet sich diese Verbindung, wenn man das Cyanketon in alkalischer Lösung stehen läßt. Ob es sich um ein Polymerisations- oder ein Kon-

[1]) Zu niedrige Werte.

Digitized by Google

densationsprodukt handelt, wurde nicht untersucht. Das Natriumsalz des Cyanketons läßt sich in verschlossenem Gefäß unzersetzt aufbewahren.

Das *Oxim* des Cyanketons pflegt sich nach einiger Zeit abzuscheiden, wenn man eine alkoholische Lösung des Ketons mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydroxylamin-chlorhydrat und Natriumacetat bei Zimmertemperatur stehen läßt; nötigenfalls erwärmt man schwach und befördert die Ausscheidung durch Reiben mit einem Glasstab. Läßt man das Filtrat einige Zeit stehen oder dunstet es auf dem Wasserbad ein, so scheiden sich weitere Krystallmengen ab, die aber bereits aus dem Umlagerungsprodukt des Oxims, dem *Amino-pyrazolderivat*, bestehen.

Das *Oxim* krystallisiert in flachen, glänzenden Nadeln; der Schmelzpunkt wurde etwas wechselnd zwischen 117° und 118,5° gefunden. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in kaltem Wasser.

0,0834 g Subst.: 14,8 ccm N (13°, 735 mm).

$C_7H_{10}ON_2$ Ber. N 20,3 Gef. N 20,2.

Das *p-Nitrophenylhydrazon* scheidet sich beim Vermischen wäßrig-alkoholischer Lösungen von Keton und salzsaurem Nitrophenylhydrazin sofort ab. Kleine gelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp. = 163—165°, jedoch war die Schmelze nicht klar.

0,1096 g Subst.: 20,6 ccm N (11°, 736 mm).

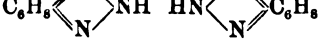
$C_{18}H_{14}O_2N_4$ Ber. N 21,7 Gef. N 21,6.

Auch das *Semicarbazon* fällt bald aus, wenn man das Keton in der üblichen Weise mit Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat ansetzt. Die Ausbeute ist sehr gut. Weiße Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. = 165°.

0,1436 g Subst.: 0,2792 g CO_2, 0,0880 g H_2O. — 0,1116 g Subst.: 29,7 ccm N (13°, 753 mm).

$C_8H_{13}ON_4$	Ber. C 53,3	H 6,7	N 31,1
	Gef. „ 53,0	„ 6,9	„ 31,0.

Erhitzt man das Semicarbazon $^1/_2$—1 Stunde mit 15-proc. Salzsäure oder mit einer Lösung von Oxalsäure, so spaltet sich Kohlendioxyd ab, und auf Zusatz von Ammoniak fällt eine Base aus, die man aus Methylalkohol umkrystallisieren kann. Nach Analogie mit der genauer untersuchten homologen Verbindung (s. unten) darf man die Substanz als das *3,3'-Di-[tetrahydro-indazyl]*



betrachten.

Digitized by Google

Glänzende Nadeln vom Schmelzp. 265—266°. Mäßig löslich in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Benzin, Benzol, Äther und Wasser, leicht in Säuren.

0,1070 g Subst.: 0,2740 g CO_2, 0,0738 g H_2O. — 0,0906 g Subst.: 18,85 ccm N (23,5°, 753 mm).

$C_{14}H_{18}N_4$	Ber. C 69,4	H 7,5	N 23,1
	Gef. „ 69,8	„ 7,7	„ 23,1.

Das *Pikrat* des Di-tetrahydroindazyls krystallisiert aus Alkohol in gelben Nädelchen und schmilzt bei 237—238°.

3-Methyl-1-cyan-cyclohexanon-(2) (II). Wird entsprechend der Darstellung des niederen Homologen gewonnen. Siedep.$_{11}$ = 127—129°; Siedep.$_{18}$ = 138—140°. Bei einem anderen Präparat war Siedep.$_{18}$ = 128°. Verändert sich bei längerem Aufbewahren nicht oder nur sehr langsam.

0,1443 g Subst.: 0,3694 g CO_2, 0,1050 g H_2O. — 0,2086 g Subst.: 18,4 ccm N (11°, 751 mm).

$C_8H_{11}ON$	Ber. C 70,0	H 8,0	N 10,2
	Gef. „ 69,8	„ 8,1	„ 10,3.

I. $d_4^{15,5} = 1{,}0443$. — $d_4^{20} = 1{,}040$. — $n_\alpha = 1{,}47084$, $n_{He} = 1{,}47305$, $n_\beta = 1{,}47969$, $n_\gamma = 1{,}48479$ bei 15,5°. — $n_{He}^{20} = 1{,}4710$.

II. $d_4^{14,1} = 1{,}0432$. — $d_4^{20} = 1{,}038$. — $n_\alpha = 1{,}47078$, $n_{He} = 1{,}47305$, $n_\beta = 1{,}47959$, $n_\gamma = 1{,}48474$ bei 14,1°. — $n_{He}^{20} = 1{,}4704$.[1])

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{11}O''N^{=C}$ (137,10)		36,56	36,72	0,56	0,91
Gef.	I	36,68	36,83	0,57	0,91
	II	36,72	36,87	0,59	0,93
EM (Mittel)		+0,14	+0,13	+0,02	+0,01
$E\Sigma$ („)		+0,10	+0,09	+4 %	+2 %

Angew. Subst.	$^n/_{10}$-Br	Enol (dir.)	$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$	Enol (indir.)
0,5441 g	1,1 ccm	1,4 %	1,43 ccm	1,8 %
0,5927 g	1,45 „	1,7 „	1,5 „	1,7 „

Zur Darstellung des *Oxims* läßt man eine konzentrierte wäßrig-alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen von Keton, salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat 1—2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen; längeres Stehen ist zu vermeiden, da sich sonst leicht das isomere bicyclische Amin bildet. Den entstandenen Niederschlag krystallisiert man vorsichtig aus Alkohol um, wäscht die abgesaugten Krystalle auf dem Filter mit verd. Salzsäure, um etwa gebildetes Aminoisoxazol zu entfernen, und trocknet kurz auf dem Wasserbad.

---

[1]) Eine dritte, mit den beiden anderen gut übereinstimmende Beobachtungsreihe an einem etwas tiefer siedenden Präparat findet sich in der Dissertation Frese.

Digitized by Google

Farblose Krystalle vom Schmelzp. 115—116°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich; fast unlöslich in Benzin, Wasser und verdünnten Säuren.

0,0650 g Subst.: 10,75 ccm N (18,5°, 741 mm).

$C_8H_{11}ON_3$ Ber. N 18,4 Gef. N 18,4.

Trocknet man die Substanz längere Zeit auf dem Wasserbad oder erhitzt man beim Umkrystallisieren aus Alkohol zu stark, so lagert sie sich in das Amino-isoxazolderivat um. Auch bei längerem Aufbewahren verändert sich der Körper.

Läßt man Semicarbazid unter den üblichen Bedingungen auf das Cyanketon einwirken, so scheiden sich im Laufe von etwa 2 Tagen reichliche Mengen von Krystallen aus, die aber nicht das erwartete Semicarbazon, sondern das isomere *7-Methyl-3-amino-4,5,6,7-tetrahydro-indazol-carbonamid-(2)* (X) sind. Aus dem Filtrat fällt auf Zusatz von Ammoniak eine weitere Menge der Verbindung aus. Bei längerem Stehen des Gemisches entsteht neben dem Carbonamid das hochschmelzende Di-pyrazylderivat (XIV); um seine Bildung zu vermeiden, muß man auch von vornherein einen Überschuß von Natriumacetat anwenden.

Das *Carbonamid* krystallisiert aus Methylalkohol in kleinen, farblosen Schuppen und schmilzt bei 142,5—143,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und verdünnten Säuren, schwerer in Methylalkohol und Benzol, so gut wie unlöslich in Äther, Benzin, Wasser und Laugen.

0,1114 g Subst.: 0,2278 g CO_2, 0,0716 g H_2O. — 0,0612 g Subst.: 16,2 ccm N (22°, 741 mm).

$C_9H_{14}ON_4$ Ber. C 55,7 H 7,3 N 28,9
Gef. „ 55,8 „ 7,2 „ 29,1.

C- und O-Alkylderivate des Cyan-cyclohexanons.

Zur Darstellung dieser Verbindungen erhitzte man in der Regel das Natriumsalz des Cyanketons, das in der 4-fachen Menge abs. Alkohols aufgeschlämmt war, mit der $1^1/_2$-fachen Menge des betreffenden Bromids oder Jodids am Rückflußkühler, nötigenfalls unter Quecksilberverschluß, bis das Gemisch neutral reagierte. Nur für die Methylierung des Cyanketons wendete man Methylalkohol an und erhitzte im Rohr. Man verjagte darauf den Alkohol zum großen Teil, fügte Wasser hinzu, nahm das ölige Reaktionsprodukt in Äther auf, schüttelte die Lösung zur Entfernung etwa noch vorhandenen unveränderten Cyanketons mit ganz dünner Natronlauge oder Sodalösung durch,

Digitized by Google

trocknete über Natriumsulfat, verjagte den Äther und destillierte den Rückstand, ohne zu fraktionieren, unter vermindertem Druck über. Um aus diesen Gemischen die C-Derivate zu isolieren, ließ man das Destillat in alkoholisch-wäßriger Lösung mit $1^1/_{10}$ Molgew. salzsaurem Semicarbazid und der nötigen Menge Natriumacetat einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen, bis der Niederschlag sich nicht mehr vermehrte, saugte ab und dampfte das Filtrat ein, wobei sich noch ein wenig Semicarbazon auszuscheiden pflegte, das man mit der Hauptmenge vereinigte. Die durch Umkrystallisieren gereinigten Semicarbazone zerlegte man durch Erhitzen mit Oxalsäure, indem man gleichzeitig durch einen Strom von Wasserdampf die C-Derivate übertrieb, die darauf getrocknet und im Vakuum rektifiziert wurden. Der Teil der Reaktionsprodukte, der mit Semicarbazid nicht reagierte und die O-Alkyl-äther darstellte, wurde in ähnlicher Weise gereinigt.

Über Einzelheiten der Versuche, wie angewandte Mengen, Dauer des Erhitzens und besonders Verhältnis von C- und O-Derivat in den Reaktionsprodukten soll später berichtet werden; hier beschränken wir uns vorläufig auf eine kurze Beschreibung der bei diesen Versuchen erhaltenen Verbindungen.

1-Methyl-1-cyan-cyclohexanon (2). Farbloses Öl von schwachem Camphergeruch. In Wasser wenig löslich. Siedep.$_{18}$ = 94°.

0,1680 g Subst.: 14,7 ccm N (18°, 752 mm).

$C_8H_{11}ON$ Ber. N 10,2 Gef. N 10,0.

$d_4^{16,1} = 1{,}0189$. — $d_4^{20} = 1{,}015$. — $n_\alpha = 1{,}45976$, $n_{He} = 1{,}46239$, $n_\beta = 1{,}46820$, $n_\gamma = 1{,}47341$ bei 16,1°. — $n_{He}^{20} = 1{,}4606$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{11}ON^{\equiv C}$ (137,10)	36,56	36,72	0,56	0,91
Gef.	36,84	37,02	0,58	0,94
EM	+0,28	+0,30	+0,02	+0,03
EΣ	+0,20	+0,22	+4%	+3%

Semicarbazon. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 206—207° aus Alkohol, in dem es schwer löslich ist.

0,675 g Subst.: 16,9 ccm N (18°, 754 mm).

$C_9H_{14}ON_4$ Ber. N 28,9 Gef. N 28,6.

Oxim. Scheidet sich in weißen Nadeln aus, wenn man eine alkoholisch-wäßrige Lösung von Methyl-cyan-cyclohexanon und salzsaurem Hydroxylamin durch Natronlauge schwach alkalisch macht. Weiße Nadeln aus

Digitized by Google

heißem Wasser. Schmelzp. = 87°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, fast gar nicht in Petroläther.

0,0676 g Subst.: 11,2 ccm N (20°, 750 mm).

$C_8H_{12}ON_2$ Ber. N 18,4 Gef. N 18,6.

2-Cyan-oenanthylsäure. In dünnen Laugen löst sich das Methyl-cyan-cyclohexanon nicht auf; schüttelt man es aber längere Zeit mit 10-proc. Natronlauge, so geht es allmählich in Lösung, indem unter Sprengung des Ringes die genannte Säure gebildet wird. Man zieht die alkalische Flüssigkeit zur Entfernung vom Ausgangsmaterial mit Äther aus, säuert an, nimmt die Nitrilsäure in Äther auf, trocknet und rektifiziert im Vakuum.

Farbloses, schwerflüssiges Öl von starkem, charakteristischem Geruch. Siedep.$_{14}$ = 183—184°.

0,1214 g Subst.: 9,3 ccm N (18°, 754 mm).

$C_8H_{13}O_2N$ Ber. N 9,0 Gef. N 8,7.

$d_4^{17,0} = 1,0250$. — $d_4^{20} = 1,022$. — $n_\alpha = 1,44686$, $n_{He} = 1,44940$, $n_\beta = 1,45495$, $n_\gamma = 1,45968$ bei 17,0°. — $n_{He}^{20} = 1,4481$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{13}O'O''N^{\equiv C}$ (155,15)	40,27	40,45	0,61	0,99
Gef.	40,43	40,63	0,64	1,00
EM	+0,16	+0,18	+0,03	+0,01
$E\Sigma$	+0,10	+0,12	+5%	+1%

Das mit dem Methyl-cyan-cyclo-hexanon isomere *1-Cyan-2-methoxy-cyclohexen-(1)* wurde bis jetzt nur in so geringer Menge gewonnen, daß es noch nicht näher untersucht werden konnte.

1-Äthyl-1-cyan-cyclohexanon-(2). Ähnelt in jeder Beziehung dem Methylderivat. Siedep.$_{15}$ = 114—115°; Siedep.$_{25}$ = 129°.

0,1615 g Subst.: 0,4223 g CO_2, 0,1254 g H_2O. — 0,1356 g Subst.: 10,9 ccm N (11°, 736 mm).

$C_9H_{15}ON$ Ber. C 71,5 H 8,7 N 9,3
Gef. „ 71,3 „ 8,7 „ 9,2.

$d_4^{13,6} = 1,0136$. — $d_4^{20} = 1,008$. — $n_\alpha = 1,46619$, $n_{He} = 1,46851$, $n_\beta = 1,47476$, $n_\gamma = 1,47980$ bei 13,6°. — $n_{He}^{20} = 1,4656$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{13}O'N^{\equiv C}$ (151,11)	41,16	41,34	0,63	1,03
Gef.	41,31	41,47	0,65	1,03
EM	+0,15	+0,13	+0,02	±0,00
$E\Sigma$	+0,10	+0,09	+3%	±0%

Semicarbazon. Weiße Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. = 195°. Kaum löslich in Äther und Benzin, etwas leichter in Benzol, mäßig in Methyl- und Äthylalkohol.

0,1080 g Subst.: 25,6 g N (15°, 751 mm).

$C_{10}H_{16}ON_4$ Ber. N 26,9 Gef. N 27,3.

Digitized by Google

Oxim. Wurde wie das Homologe dargestellt. Feine, weiße Nadeln aus heißem Wasser. Schmelzp. = 117°.

0,1375 g Subst.: 20,2 ccm N (15°, 751 mm).

$C_9H_{14}ON_2$ Ber. N 16,9 Gef. N 16,9.

1-Cyan-2-äthoxy-cyclohexen-(1). Farbloses Öl, das ähnlich wie das Cyanketon riecht. Siedep.$_{16}$ = 133—135°; Siedep.$_{24}$ = 142—145°.

0,0769 g Subst.: 0,2003 g CO_2, 0,0584 g H_2O. — 0,0948 g Subst.: 7,95 ccm N (11°, 736 mm).

$C_9H_{13}ON$ Ber. C 71,5 H 8,7 N 9,3
Gef. „ 71,1 „ 8,5 „ 9,6.

I. $d_4^{13,3} = 1{,}0270$. — $d_4^{20} = 1{,}021$. — $n_\alpha = 1{,}49404$, $n_{He} = 1{,}49741$, $n_\beta = 1{,}50702$, $n_\gamma = 1{,}51511$ bei 13,3°. — $n_{He}^{20} = 1{,}4944$.

II. $d_4^{13,9} = 1{,}0243$. — $d_4^{20} = 1{,}019$. — $n_\alpha = 1{,}49320$, $n_{He} = 1{,}49657$, $n_\beta = 1{,}50627$ bei 13,9°. — $n_{He}^{20} = 1{,}4938$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{13}O{\cdot}N^{\equiv C}$	(151,11)	42,30	42,51	0,73	1,17
Gef.	I.	42,84	43,09	0,95	1,54
	II.	42,89	43,14	0,96	—
EM (Mittel)		+0,57	+0,61	+0,23	+0,37
EΣ	„	+0,38	+0,40	+32 %	+32 %

Zur *Verseifung* kochte man den Äther mit 10-proc. Schwefelsäure, bis alles Öl verschwunden war. Der erkalteten und mit Kochsalz gesättigten Lösung entzog Äther ein Öl, das durch Überführung in das Amino-isoxazolderivat als *Cyan-cyclohexanon* erkannt wurde.

1-Propyl-1-cyan-cyclohexanon-(2). Farbloses, schwach nach Campher riechendes Öl vom Siedep.$_{13}$ 122°.

0,1314 g Subst.: 10,3 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{10}H_{15}ON$ Ber. N 8,5 Gef. N 8,9.

$d_4^{20,1} = 0{,}9968$. — $d_4^{20} = 0{,}997$. — $n_\alpha = 1{,}46459$, $n_{He} = 1{,}46721$, $n_\beta = 1{,}47320$, $n_\gamma = 1{,}47836$ bei 20,1°. — $n_{He}^{20} = 1{,}4673$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{15}O''N^{\equiv C}$	(165,13)	45,76	45,96	0,70	1,14
Gef.		45,76	45,98	0,73	1,16
EM		±0,00	+0,02	+0,03	+0,02
EΣ		±0,00	+0,01	+ 4 %	+ 2 %

Semicarbazon. Weiße Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. = 212—213°. Schwer löslich in den meisten organischen Mitteln, mäßig in Alkohol.

0,0834 g Subst.: 18,7 ccm N (19°, 752 mm).

$C_{11}H_{18}ON_4$ Ber. N 25,2 Gef. N 25,4.

1-Cyan-2-propoxy-cyclohexen-(1). Farblose, schwach riechende Flüssigkeit, die unter 13 mm bei 137—139° siedet.

0,1471 g Subst.: 11,3 ccm N (17°, 750 mm).

$C_{10}H_{15}ON$ Ber. N 8,5 Gef. N 8,8.

Digitized by Google

$d_4^{21,2} = 0{,}9897$. — $d_4^{20} = 0{,}991$. — $n_\alpha = 1{,}48676$, $n_{He} = 1{,}49053$, $n_\beta = 1{,}49957$ bei 21,2°. — $n_{He}^{20} = 1{,}4911$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{15}O{\cdot}N^{\equiv C}$ (165,13)	46,89	47,13	0,80
Gef.	47,97	48,28	1,07
EM	+1,08	+1,15	+0,27
EΣ	**+0,65**	**+0,70**	**+34 %**

1-Allyl-1-cyan-cyclohexanon-(2). Schwach nach Campher riechendes Öl. Siedep.$_{18}$ = 120—121°.

0,1594 g Subst.: 12,3 ccm N (17°, 750 mm).

$C_{10}H_{13}ON$ Ber. N 8,6 Gef. N 8,8.

$d_4^{18,6} = 1{,}0179$. — $d_4^{20} = 1{,}017$. — $n_\alpha = 1{,}47842$, $n_{He} = 1{,}48147$, $n_\beta = 1{,}48848$ bei 18,6°. — $n_{He}^{20} = 1{,}4808$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{13}O'N^{\equiv C}F$ (163,11)	45,26	45,49	0,80
Gef.	45,39	45,64	0,82
EM	+0,13	+0,15	+0,02
EΣ	**+0,08**	**+0,09**	**+3 %**

Semicarbazon. Weiße Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. = 197°.

0,1479 g Subst.: 33,3 ccm N (17°, 752 mm).

$C_{11}H_{16}ON_4$ Ber. N 25,5 Gef. N 25,7.

1-Benzyl-1-cyan-cyclohexanon-(2). Auf Zusatz von Petroläther zu einer benzolischen Lösung scheidet sich das Keton in derben, weißen Nadeln aus, die bei 56—57° schmelzen. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0,1009 g Subst.: 6,0 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{14}H_{15}ON$ Ber. N 6,6 Gef. N 6,7.

Semicarbazon. Weiße Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. = 201°.

0,0840 g Subst.: 14,9 ccm N (16°, 752 mm).

$C_{15}H_{18}ON_4$ Ber. N 20,7 Gef. N 20,4.

Amino-isoxazole.

α-Amino-β,γ-[tetrahydrobenz]-isoxazol (VIb). Die Base entsteht, wenn man zu einer Aufschlämmung des Cyan-cyclohexanon-oxims in Wasser etwas Natronlauge fügt. Bequemer stellt man größere Mengen des Körpers unmittelbar aus dem Cyanketon dar. Als beispielsweise zu einer wäßrigen Lösung von 20 g des Natriumsalzes vom Cyanketon und 12 g salzsaurem Hydroxylamin überschüssige Natronlauge gegeben wurde, schied sich nach einiger Zeit die Base in schönen, langen Nadeln ab. Die Ausbeute betrug 17 g = 89 Proc. d. Th.

Digitized by Google

Farblose Nadeln aus verdünntem Methylalkohol oder heißem Wasser. Schmelzp. = 130°. Mäßig löslich in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Äther, Benzol und kaltem Wasser, leicht in Mineralsäuren.

0,1272 g Subst.: 0,2841 g CO_2, 0,0830 g H_2O. — 0,2110 g Subst.: 38,5 ccm N (16°, 741 mm).

$C_7H_{10}ON_2$	Ber. C 60,8	H 7,3	H 20,3
	Gef. „ 60,9	„ 7,3	„ 20,6.

Das *p-Nitrobenzylidenderivat* erhält man leicht, wenn man gleiche Gewichtsteile der Komponenten in Alkohol auf dem Wasserbad erwärmt. Es scheidet sich als gelber Niederschlag ab und krystallisiert aus Benzol in kurzen, gelben Nadeln, die bei 216—217° schmelzen. Mäßig löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Äther und Benzin.

0,1232 g Subst.: 16,9 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{14}H_{13}O_3N_3$ Ber. N 15,5 Gef. N 15,4.

Zur Darstellung des *Acetylderivates* der Base gab man zu einer Auflösung von 10 g Base in trocknem Pyridin unter Eiskühlung 7 g Acetylchlorid und trug darauf den entstandenen Brei in kalte 5-proc. Schwefelsäure ein. Es schied sich ein Öl ab, das im Laufe von 4—5 Tagen zu derben, farblosen Nadeln erstarrte. Der ätherische Auszug aus dem Filtrat hinterließ ein zähflüssiges Öl, das nach einiger Zeit gleichfalls fest wurde. Die vereinigten Produkte wurden auf Ton abgepreßt und dann in Benzol gelöst; auf Zusatz von Petroläther schied sich die Substanz zunächst als ölige Suspension ab, erstarrte aber beim Reiben krystallinisch. Schöne, derbe Krystalle konnten durch langsames Verdunsten einer ätherischen Lösung gewonnen werden.

Der Körper schmilzt bei 82—83° und wird von den meisten organischen Mitteln leicht aufgenommen. In Soda löst er sich nicht, dagegen in Natronlauge, jedoch scheidet sich bald darauf das Natriumsalz in fester Form ab. Beim Erhitzen mit Laugen wird die Base zurückgebildet.

0,1358 g Subst.: 0,2970 g CO_2, 0,0866 g H_2O. — 0,1350 g Subst.: 18,7 ccm N (16°, 748 mm).

$C_9H_{12}O_2N_2$	Ber. C 60,0	H 6,7	N 15,6
	Gef. „ 59,7	„ 7,1	„ 15,8.

α-Dimethylamino-β,γ-[tetrahydrobenz]-isoxazol. Man erhitzte ein Gemisch von 11 g Amino-isoxazol, 46 g Brommethyl und 30 ccm absoluten Methylalkohol 11 Stunden im Rohr auf 100° und verjagte darauf den Überschuß der beiden letzten Substanzen unter vermindertem Druck. Das hinterbliebene feste *bromwasserstoffsaure Salz* verrieb man mit wenig absolutem Alkohol, fällte aus dem Filtrat durch Äther weitere Mengen und reinigte schließlich das Salz durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther.

Weiße Nadeln vom Schmelzp. 95—96°. Kaum löslich in Äther und

Digitized by Google

Petroläther, etwas leichter in Aceton, Schwerbenzin und Benzol, leicht in Alkoholen und Wasser.

0,1031 g Subst.: 0,0792 g AgBr.

$C_9H_{14}ON_2.HBr$ Ber. Br 32,4 Gef. Br 32,7.

Die freie Base ist ein unangenehm riechendes Öl, das sich bei der Destillation auch unter vermindertem Druck zersetzt. Ihr *Pikrat* krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln und schmilzt bei 154—155°.

α-Amino-β,γ-[1-methyl-tetrahydrobenz]-isoxazol (nach VIb). Eine Lösung von 6 g 3-Methyl-1-cyan-cyclohexanon und 3,2 g salzsaurem Hydroxylamin in 30 ccm 10-proc. Natronlauge trübte sich nach einiger Zeit milchig und schied bei längerem Stehen ein Öl ab, das nach einem Tag erstarrte. Man preßte die Substanz auf Ton ab und versuchte sie, jedoch ohne Erfolg, umzukrystallisieren. Auch wenn man sie in verdünnter Salzsäure löste und durch Natronlauge wieder ausfällte, behielt sie ihre klebrige Beschaffenheit, und der Schmelzpunkt blieb unscharf bei 66—70°.

Zur Analyse wurde daher das *salzsaure Salz* verwendet. Man löste zunächst die Base in Äther auf, filtrierte von ungelösten Bestandteilen ab, dampfte das Filtrat ein, verrieb den Rückstand mit wenig konz. Salzsäure, saugte das Salz ab, wusch es erst mit Salzsäure, dann mit Äther und trocknete es auf Fließpapier an der Luft. Das Salz schmolz scharf bei 78°. Im Exsiccator über Ätzkalk zersetzte es sich; ebenso färbte es sich an der Luft allmählich braun wobei der Schmelzpunkt stieg.

0,1028 g Subst.: 13,4 ccm N (16°, 741 mm). — 0,2417 g Subst.: 12,65 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_8H_{13}ON_2Cl$ Ber. N 14,9 Cl 18,8
Gef. „ 14,7 „ 18,6.

Bei längerem Kochen mit Natronlauge entwickelte die Base Ammoniak und verharzte.

Das in gleicher Weise wie die homologe Verbindung erhältliche *p-Nitrobenzylidenderivat* krystallisiert aus Aceton in kleinen, gelben Nädelchen und schmilzt bei 215—216°. In den meisten Mitteln schwer löslich.

0,0602 g Subst.: 8,05 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{15}H_{15}O_3N_3$ Ber. N 14,7 Gef. N 15,0.

Zur *Benzoylierung* der Base ließ man zu einer Lösung von 1 g des salzsauren Salzes in Pyridin unter Eiskühlung die gleiche Menge Benzoylchlorid tropfen und gab nach eintägigem Stehen das Gemisch in dünne Schwefelsäure. Das ausfallende, zähflüssige Öl erstarrte in 1—2 Tagen, worauf man das Produkt auf Ton abpreßte und aus verdünntem Methyl-

Digitized by Google

alkohol umkrystallisierte. Feine, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 95—97°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Laugen; schwer in Benzin; unlöslich in Wasser und Säuren.

0,1147 g Subst.: 0,2964 g CO_2, 0,0635 g H_2O. — 0,1297 g Subst.: 12,8 ccm N (21°, 744 mm).

$C_{15}H_{16}O_2N_2$	Ber. C 70,3	H 6,3	N 10,9
	Gef. „ 70,5	„ 6,2	„ 10,9.

Cyan-amino-cyclohexene.

1-Cyan-2-amino-cyclohexen-(1) (VIIb). Schüttelt man Cyancyclohexanon mit einer verdünnten Lösung von Ammoncarbonat, so verwandelt sich das ölige Keton allmählich in eine feste, weiße Masse, die man zweckmäßig von Zeit zu Zeit mit einem Glasstab durcharbeitet, um die Einschließung von Ausgangsmaterial zu verhindern. Reagiert die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch, so gibt man eine neue Menge Ammoncarbonat zu. Das Rohprodukt wird auf Ton abgepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert.

Kurze, derbe, farblose Nadeln vom Schmelzp. 94—95°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, mäßig in heißem Wasser, kaum in Leichtbenzin.

0,0926 g Subst.: 18,8 ccm N (18°, 747 mm).

$C_7H_{10}N_2$	Ber. N 23,0	Gef. N 22,9.

Beim Aufbewahren riechen die Präparate nach einiger Zeit wie das Cyanketon und zerfließen allmählich zu einem Öl.

Verreibt man die Base mit konz. Salzsäure, so bildet sich ein Salz, das sich in Wasser zunächst klar löst; bald jedoch trübt sich die Flüssigkeit und es scheidet sich das ölige Cyanketon aus. In schönen Krystallen erhält man das salzsaure Salz durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung der Base. Das Salz ist so hygroskopisch, daß es bereits beim Absaugen zu zerfließen beginnt; von einer Analyse wurde daher Abstand genommen. Von Wasser wird das Salz alsbald in Keton und Salmiak gespaltet.

Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf eine Lösung der Base in Pyridin entstand eine Verbindung vom Schmelzp. 160—161°, die den Analysen zufolge kein einfaches Acetylderivat der Stammsubstanz ist. Näher untersucht wurde die Substanz bis jetzt nicht.

1-Cyan-2-amino-cyclohexanol-(2). Leitet man trocknes Ammoniakgas in eine ätherische Lösung des Cyanketons, so fällt das Anlagerungsprodukt als feinkrystallinisches Pulver aus. In frischem Zustand schmilzt die Verbindung bei 78—79°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwerer in

Digitized by Google

Benzol und Aceton, fast unlöslich in Äther. Nach einiger Zeit zerfließt der Körper.

0,0961 g Subst.: 16,75 ccm N (12,5°, 744 mm).

$C_7H_{12}ON_2$ Ber. N 20,0 Gef. N 20,1.

In wäßriger Aufschlämmung verwandelt sich die Substanz allmählich in das Cyan-amino-cyclohexen.

1-Cyan-3-methyl-2-amino-cyclohexanol-(2). Entsteht in gleicher Weise aus dem Methyl-cyan-cyclohexanon, sieht ebenso aus wie das Homologe und besitzt ähnliche Eigenschaften. Schmelzpunkt = 68—70°. Zersetzt sich sehr schnell.

0,1995 g Subst.: 31,3 ccm N (13°, 744 mm).

$C_8H_{14}ON_2$ Ber. N 18,2 Gef. N 18,1.

1-Cyan-3-methyl-2-amino-cyclohexen-(1) (nach VIIb). 13 g Methyl-cyan-cyclohexanon in wenig Alkohol versetzte man mit 10-proc. wäßrigen Ammoniak, brachte den ausgeschiedenen Niederschlag durch Wasser in Lösung und ließ bei Zimmertemperatur stehen. Nach 2 Tagen hatte sich das Aminonitril in prächtigen, langen Nadeln abgeschieden und war vollkommen rein.

Ausbeute: 10 g = 80 Proc. d. Th. Leicht löslich in Aceton, schwerer in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, unlöslich in Petroläther. Schmelzpunkt = 87—88°.

0,0856 g Subst.: 15,95 ccm N (17°, 737 mm).

$C_8H_{12}N_2$ Ber. N 20,6 Gef. N 20,8.

Der Körper geht unter vermindertem Druck unzersetzt über; der Siedepunkt liegt unter 10 mm Druck bei ungefähr 150°; zu einer genauen Bestimmung reichte die Substanzmenge nicht aus. Bei längerem Erhitzen auf 100°, beispielsweise beim Trocknen auf dem Wasserbad, färbt sich die Substanz braun und zersetzt sich, doch bleibt sie in reinem Zustand beim Aufbewahren lange unverändert. Kochende Säuren und Laugen verseifen sie zum Cyanketon. Mit Salzsäuregas liefert sie in ätherischer Lösung ein Salz, das, wie das Homologe, sehr hygroskopisch ist.

Bei der optischen Untersuchung konnten wegen der Verfärbung der Substanz nur die Linien für H_α und He abgelesen werden.

$d_4^{99,5} = 0{,}9704$. — $n_\alpha = 1{,}49701$, $n_{He} = 1{,}50225$ bei 99,5°.

	M_α	M_D
Ber. für $C_8H_{12}N^{=C}N^{\equiv C}$ (136,12)	39,50	39,71
„ „ $C_8H_{12}N^{I}N^{\equiv C}$ (136,12)	39,46	39,67
Gef.	41,05	41,42
EM (für Formel II)	+ 1,59	+ 1,75
$E\Sigma$ („ „ „)	+ 1,14	+ 1,29

Digitized by Google

Die theoretischen Werte sind für die Imino- und Aminoformel zufällig fast gleich; die gefundenen kräftigen Exaltationen sind, wie bereits bemerkt, nur mit der zweiten vereinbar.

Zur Darstellung ihres *Benzoylderivates* kochte man eine Lösung gleicher Gewichtsteile von der Base und Benzoylchlorid in Äther $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad, dampfte darauf zur Trockne, verrieb mit Wasser und krystallisierte den Rückstand aus Methylalkohol um. Die Ausbeute war theoretisch.

Kleine Nädelchen aus Methylalkohol oder Aceton. Schmelzp. = 201°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Methylalkohol, Aceton und Benzol, unlöslich in Äther und Benzin.

0,0980 g Subst.: 0,2705 g CO_2, 0,0601 g H_2O. — 0,0810 g Subst.: 8,05 ccm N (8°, 742 mm).

$C_{15}H_{16}ON_2$	Ber. C 75,0	H 6,7	N 11,7
	Gef. „ 75,3	„ 6,9	„ 11,7.

Die Verbindung löst sich beim Erwärmen sowohl in Natronlauge wie in Säuren und wird aus diesen Lösungen unverändert zurückgewonnen. Auch bei längerem Kochen mit 10-proc. alkoholischer Natronlauge blieb sie unverändert.

7-Methyl-3-amino-tetrahydro-indazol und Umwandlungsprodukte.

7-Methyl-3-amino-4,5,6,7-tetrahydro-indazol (XI). Der Körper entsteht, wenn das oben beschriebene Carbonamidoderivat des Amino-hydro-indazols (X) mit konz. Säuren oder starken Laugen gekocht wird. Rascher und in besserer Ausbeute erhält man die Verbindung dadurch, daß man unter guter Kühlung zu dem Methyl-cyan-cyclohexanon langsam die entsprechende Menge Hydrazinhydrat zugibt, das Reaktionsgemisch mit Natronlauge versetzt, das abgeschiedene Öl in Äther aufnimmt, die wäßrige Schicht noch mehrfach ausäthert, die vereinigten Auszüge über Natriumsulfat trocknet und schließlich den Äther verdampft.

Auch das *Cyan-methyl-amino-cyclohexen* (VII) liefert bei der Behandlung mit Hydrazin das Amino-indazolderivat, doch ist die Einwirkung weniger heftig und wird zweckmäßig durch gelindes Erwärmen unterstützt. Es ist anzunehmen, daß bei dieser Umsetzung die Base in der Iminoform reagiert. Ähnlich verhalten sich nach den Untersuchungen von E. v. Meyer[1]) die „Dinitrile" gegen Hydrazin.

Die Base hinterbleibt als gelblich gefärbter Sirup, der allmählich zu einer etwas klebrigen, kolophoniumartigen Masse

[1]) Vgl. z. B. J. pr. [2] **90**, 2ff. (1914).

Digitized by Google

erstarrt. Die Substanz kann in diesem Zustand zu allen Versuchen verwendet werden; sie krystallisiert zu erhalten, gelang nicht. Im Vakuum destilliert sie unzersetzt — unter 15 mm Druck liegt der Siedepunkt bei ungefähr 190° — doch ändert sich auch hierdurch ihre Beschaffenheit nicht. An der Luft zerfließt die Base, da sie stark hygroskopisch ist; in Wasser ist sie dementsprechend leicht löslich.

Mit *Goldchlorid* gibt das Amin in wäßriger Lösung einen krystallinen rotbraunen Niederschlag, mit *Platinchlorid* einen gleichfalls krystallinen gelben; *Quecksilberchlorid* und *Silbernitrat* liefern dicke, weiße Fällungen. Zum Nachweis kleiner Mengen der Base eignet sich ihr *Pikrat*, das aus Alkohol in kleinen gelben Nädelchen krystallisiert und bei 205° schmilzt. Es ist leicht löslich in Aceton und Eisessig, schwerer in Methyl- und Äthylalkohol, so gut wie unlöslich in Benzol, Benzin und Wasser.

An Stelle der freien Base wurde ihr gut krystallisiertes, luftbeständiges *Chlorhydrat* analysiert, das man durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Amins oder einfach durch Verreiben der Base mit konz. Salzsäure enthält. Nach zweimaligem Lösen in Eisessig und Wiederausfällen mit Äther lag der Schmelzpunkt des Salzes bei 226° bis 228°, wenn rasch, bei etwa 223°, wenn langsam erhitzt wurde. Weißes Krystallpulver; leicht löslich in hydroxylhaltigen Mitteln, unlöslich in Äther, Aceton und Benzol.

0,1195 g Subst.: 23,3 ccm N (18°, 751 mm). — 0,2334 g Subst.: 12,59 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_9H_{14}N_2Cl$ Ber. N 22,4 Cl 18,9 Gef. N 22,1 Cl 19,1.

Als man eine alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen von Base und p-Nitrobenzaldehyd kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt hatte, blieb die Flüssigkeit beim Abkühlen klar; beim Reiben mit einem Glasstab schied sich aber das *p-Nitrobenzylidenderivat* in kleinen, gelben Blättchen aus. Schmelzp. 177°. Leicht löslich in Aceton und Eisessig, mäßig in Benzol, schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Benzin.

0,0758 g Subst.: 13,2 ccm N (18°, 751 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N_4$ Ber. N 19,7 Gef. N 19,8.

Die *Diacetylverbindung* des Amins entsteht, wenn dieses (3 Tle.) mit Essigsäureanhydrid (4 Tle.) kurze Zeit gekocht wird. Verdünnt man nach dem Erkalten mit etwas Wasser und reibt mit dem Glasstab, so scheidet sich ein dicker Brei von Krystallen ab, die man aus Methylalkohol umkrystallisieren kann.

Feine, seidenglänzende, verfilzte Nädelchen vom Schmelzp. 122,5° bis 123,5°. Leicht löslich in Aceton, Äther, Eisessig und Benzol; schwerer in Alkohol und Benzin. Auch in heißem Wasser und verdünnten Laugen löst sich die Substanz.

0,1214 g Subst.: 0,2728 g CO_2, 0,0809 g H_2O. — 0,0506 g Subst.: 8,15 ccm N (20°, 751 mm).

Digitized by Google

$C_{12}H_{17}O_2N_3$	Ber. C 61,2	H 7,3	N 17,9
	Gef. „ 61,3	„ 7,5	„ 18,1.

Läßt man eine Lösung des Diacetats in Natronlauge bei Zimmertemperatur stehen, so scheidet sich im Laufe eines Tages ein Teil der Substanz als *Monoacetylverbindung* aus; rascher und in besserer Ausbeute gewinnt man diese Substanz, wenn man das Diacetylderivat $^1/_4$ Stunde mit verdünnter Essigsäure kocht und dann die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt.

Grobkörnige, farblose Krystalle aus Methyl- oder Äthylalkohol, die bei 212—213° unter Braunfärbung schmelzen. Leicht löslich in verdünnten Säuren und Eisessig, schwerer in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther, Benzol, Benzin und Laugen. Von heißem Wasser wird der Körper aufgenommen.

0,2054 g Subst: 39,6 ccm N (16°, 753 mm).

$C_{10}H_{15}ON_3$	Ber. N 21,8	Gef. N 22,2.

Das *Dibenzoylderivat* des Amins wurde nach dem Schotten-Baumannschen Verfahren dargestellt. Das anfangs ölige Produkt erstarrte nach eintägigem Stehen und wurde mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert.

Kleine, farblose Nädelchen vom Schmelzp. 194°. Leicht löslich in Aceton, Eisessig und Benzol, schwer in Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in Äther, Benzin, Säuren und Laugen.

0,1318 g Subst.: 13,9 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{22}H_{21}O_2N_3$	Ber. N 11,7	Gef. N 12,0.

3,3'-Azo-[7-methyl-tetrahydro-indazol] (XIX).

3 g des Amino-hydro-indazols löste man in viel Wasser, machte mit Natronlauge deutlich alkalisch und ließ darauf langsam eine wäßrige Lösung von 10 g Ferricyankalium zutropfen. Bald schied sich das Oxydationsprodukt in rotbraunen Flocken aus; da alle Krystallisationsversuche vergeblich waren, löste man die Substanz zur Reinigung mehrfach in Salzsäure und fällte sie durch Ammoniak wieder aus. Die Ausbeute betrug 2,4 g = 80 Proc. d. Th. Das orangerote Pulver schmolz unscharf zwischen 185° und 191° unter Zersetzung. Wie sein Verhalten und die Analysenwerte erwiesen, war das Präparat nicht ganz rein.

0,0979 g Subst.: 0,2272 g CO_2, 0,0651 g H_2O. — 0,0526 g Subst.: 13,3 ccm N (18°, 751 mm).

$C_{16}H_{22}N_6$	Ber. C 64,4	H 7,4	N 28,2
	Gef. „ 63,3	„ 7,4	„ 28,7.

Der Azokörper löst sich leicht in Methyl-, Äthylalkohol, Eisessig und Mineralsäuren, schwerer in Benzol, Äther und Aceton; unlöslich ist er in Benzin und Laugen. Bei längerem Kochen mit Alkohol verharzte er zum Teil.

Digitized by Google

Zur *reduktiven Spaltung* kochte man die Verbindung in eisessigsaurer Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure, fällte das Zinn mit Schwefelwasserstoff, dampfte das Filtrat auf ein kleines Volumen ein, machte alkalisch, schüttelte mehrfach mit Äther durch und verjagte schließlich den Äther. Der Rückstand wurde an dem Pikrat vom Schmelzp. 205° und der Doppelverbindung mit Quecksilberchlorid als das *Amino-methyl-tetrahydro-indazol* erkannt.

7-Methyl-tetrahydro-indazol-triazolen (XXI).

Zu einer Lösung von 3 g des Amino-hydro-indazols in 12 ccm 2n-Salzsäure ließ man unter Eiskühlung eine Lösung von Natriumnitrit bis zur dauernden Färbung von Jodkaliumstärkepapier fließen. Schon nach den ersten Tropfen schied sich ein grobkörniger, gelber Niederschlag aus, der sich stetig vermehrte. Er wurde abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Aus dem Filtrat konnte durch Natriumacetat noch eine geringe weitere Menge abgeschieden werden. Die Ausbeute betrug 2,3 g = 72 Proc. d. Th. Da das Produkt sich nicht umkrystallisieren ließ, wurde es mehrere Male in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Natriumacetat gefällt.

Der Körper schmolz unscharf zwischen 137° und 145° unter Zersetzung; die unter sich stimmenden Analysen ergaben für Wasserstoff zu hohe Werte.

0,1230 g Subst.: 0,2691 g CO_2, 0,0783 g H_2O. — 0,1085 g Subst.: 0,2369 g CO_2, 0,0698 g H_2O.

$C_9H_{10}O_4$	Ber. C 59,3	H 6,2	
	Gef. „ 59,7, 59,5	„ 7,1, 7,2.	

Die Verbindung löst sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Aceton und Eisessig, schwerer in Benzol, kaum in Benzin. In kalter Natronlauge ist sie unlöslich, von heißer wird sie zersetzt. Desgleichen entwickelt sie beim Kochen in alkolischer Lösung lebhaft Gas; beim Erhitzen auf dem Spatel verpufft sie. Die Lösungen in Mineralsäuren sind gelb gefärbt und kuppeln.

7-Methyl-tetrahydro-indazol-azo-β-naphthol (XXII).

Diazotiert man das Amino-hydro-indazol unter Eiskühlung in etwa 20-proc. Salzsäure, so bleibt, wenn genügend Säure vorhanden ist, die Lösung klar und liefert beim Eingießen in eine alkalische Lösung von β-Naphthol sofort einen tiefgefärbten Niederschlag. Zur besseren Abscheidung des Kuppelungs-

Digitized by Google

produktes kocht man mit viel Wasser auf und krystallisiert den Körper dann aus Alkohol um. Carminrote, kleine Nädelchen vom Schmelzp. 208°. Leicht löslich in Aceton und Eisessig, schwer in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Äther und Benzin. Die Farbe der Lösung in konz. Schwefelsäure gleicht der von Permanganaten; auf Zusatz von Wasser schlägt sie in ein helles Himbeerrot um.

0,1588 g Subst.: 0,4120 g CO_2, 0,0860 g H_2O. — 0,0675 g Subst.: 11,1 ccm N (21°, 753 mm).

$C_{15}H_{16}ON_4$	Ber. C 70,6	H 5,9	N 18,3
	Gef. „ 70,7	„ 6,1	„ 18,4.

7-Methyl-tetrahydro-indazolo-naphtho-triazin (XXIII).

Dampft man die alkoholische Lösung des oben beschriebenen Azofarbstoffs auf dem Wasserbad stark ein, so scheidet sich das *Triazin* in langen, goldgelben Nadeln bereits fast rein aus. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt es konstant bei 152—154°. Leicht löslich in Aceton, Äther, Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Schwerbenzin; unlöslich in verdünnten Säuren und Laugen.

0,0946 g Subst.: 0,2610 g CO_2, 0,0500 g H_2O. — 0,0511 g Subst.: 8,75 ccm N (19°, 753 mm).

$C_{15}H_{16}N_4$	Ber. C 75,0	H 5,6	N 19,4
	Gef. „ 75,2	„ 5,9	„ 19,4.

Gibt man zu einer siedenden Lösung des Körpers in Eisessig Zinkstaub, so wird sie farblos, doch ruft Luftsauerstoff die Färbung wieder hervor. Rasch läßt sich das Triazin zurückgewinnen, wenn man zur warmen essigsauren Lösung einige Körnchen Eisenchlorid fügt und Luft durchsaugt.

Di-indazylderivate.

3,3'-Di-[7-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-indazyl] (XIV).

Zum ersten Male erhielt man diesen Körper, als man eine Lösung von Methyl-cyan-cyclohexanon, Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat 14 Tage bei Zimmertemperatur hatte stehen lassen. Statt des erwarteten Semicarbazons hatte sich in reichlicher Menge *Hydrazodicarbonamid* abgeschieden; aus dem Filtrat fiel auf Zusatz von Ammoniak das Biderivat aus. Weitere Präparate wurden durch Erwärmen des Amino-methyl-tetrahydro-indazol-carbonamids (X) mit verdünnter Salzsäure, Essigsäure

Digitized by Google

oder Oxalsäure auf dem Wasserbad gewonnen, jedoch nur in geringer Ausbeute. Besser stellt man den Körper unmittelbar aus dem Cyanketon dar, wofür folgender Versuch als Beispiel dienen möge.

18 g Cyanketon, im doppelten Volumen Alkohol gelöst, versetzte man mit einer konz. wäßrigen Lösung von 15 g Semicarbazid-chlorhydrat und der entsprechenden Menge Natriumacetat und ließ das Gemisch 2—3 Stunden bei 50° stehen. Schon nach kurzer Zeit begann die Abscheidung von Hydrazodicarbonamid, nach deren Beendigung man absaugte und das Filtrat alkalisch machte. Das ausgefällte Di-indazolderivat verrieb man zur Entfernung von öligen Nebenprodukten mit wenig Methylalkohol und krystallisierte es dann aus dem gleichen Mittel um. Die Ausbeute betrug 12 g = 66 Proc. d. Th.; daneben erhielt man 5 g reines Hydrazodicarbonamid. Höheres Erhitzen des Reaktionsgemisches und zu starke Konzentration der Säure beeinträchtigen die Ausbeute.

Kleine, farblose Nädelchen vom Schmelzp. 229—231°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Mineralsäuren. schwerer in Methylalkohol, Aceton, und Benzol, fast unlöslich in Äther, Benzin, Wasser und Laugen.

0,1184 g Subst.: 0,3083 g CO_2, 0,0906 g H_2O. — 0,0422 g Subst.: 7,9 ccm N (20°, 748 mm). — 0,1272 g Subst.: 23,6 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{16}H_{22}N_4$	Ber. C 71,1	H 8,2	N 20,7
	Gef. „ 71,0	„ 8,6	„ 21,0, 21,1.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast:

0,00565 g Subst. in 0,06202 g Campher: 13,5° Depression.

$C_{16}H_{22}N_4$ Ber. Molgew. 270. Gef. Molgew. 270.

Das *Pikrat* der Base schmilzt bei 212—213°. Mit Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung entstand keine Fällung.

Monoacetylderivat. Die Base wurde ½ Stunde mit der 3fachen Menge Essigsäureanhydrid gekocht und darauf der Überschuß des Anhydrids durch Digestion mit Methylalkohol entfernt. Beim Verreiben des Rückstandes mit Ammoniak schied sich die Acetylverbindung als zähflüssige Masse ab, die bald erstarrte. Man erhitzte kurz mit Äther, saugte ab und krystallisierte aus Methylalkohol um. Ausbeute: 1,3 g = 80 Proc. d. Th.

Hellgelbe, kleine Nädelchen vom Schmelzp. 195—196°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol, schwerer in Ligroin, fast unlöslich in Äther.

0,0805 g Subst.: 0,2038 g CO_2, 0,0572 g H_2O. — 0,0601 g Subst.: 9,55 ccm N (16°, 747 mm).

$C_{18}H_{24}ON_4$	Ber. C 69,2	H 7,7	N 17,9
	Gef. „ 69,0	„ 8,0	„ 18,1.

Digitized by Google

In der Hitze löst sich das Acetylderivat in Natronlauge, dagegen nicht in Ammoniak. Auch von heißer verdünnter Salzsäure wird die Substanz aufgenommen; dabei färbt sich die Lösung gelb; auf Zusatz von überschüssigem Alkali wird sie wieder farblos. Starke Säuren verseifen den Körper zur Stammsubstanz.

Ein *Diacetylderivat* bildet sich, wenn man das Monoacetat oder das Di-indazyl in Pyridin unter den üblichen Bedingungen mit überschüssigem Acetylchlorid behandelt, doch konnte der Körper nicht in reinem Zustand gewonnen werden, da alle Krystallisationsversuche scheiterten. Das amorphe Produkt schmolz sehr unscharf von 105—120° und enthielt 2 Proc. Stickstoff zu wenig. In alkoholischer Lösung wurde es durch ein paar Tropfen konz. Schwefelsäure zur Stammbase verseift.

Dimethylderivat. 2 g des Di-indazyls (1 Molgew.) wurden mit 4,5 g Jodmethyl (2,2 Molgew.) im Rohr 1 Tag auf 100° und den zweiten auf 150° erhitzt. Man saugte das entstandene Salz ab, brachte es mit kochender verdünnter Salzsäure in Lösung, filtrierte von einem geringen Rückstand und setzte die methylierte Base durch Natronlauge in Freiheit. Sie war anfangs ölig, erhärtete aber bald zu einer zähen Masse, die nach einwöchigem Stehen über Schwefelsäure völlig hart wurde, aber unscharf unter 100° schmolz. Zur Reinigung verwandelte man die Base in ihr *Pikrat*, zerlegte es nach dem Umkrystallisieren durch starke Salzsäure, saugte die abgeschiedene Pikrinsäure ab, verdünnte das Filtrat mit Wasser, entfernte einen geringen Niederschlag und machte zum Schluß alkalisch. Die zweifach methylierte Base schmolz nunmehr bei 156—160° und besaß den richtigen Stickstoffgehalt.

0,1224 g Subst.: 20,9 ccm N (15°, 730 mm).

$C_{18}H_{26}N_4$ Ber. N 18,8 Gef. N 19,1.

In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, schwerer in Äther und Schwerbenzin, fast unlöslich in Leichtbenzin. Leitet man Chlorwasserstoff in eine absolut-ätherische Lösung der Base, so fällt ein hygroskopisches *Chlorhydrat* aus.

Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von der Base und Pikrinsäure fällt sofort ein *Pikrat* aus, das aus Eisessig in glänzenden, kleinen, gelben Nadeln oder Blättchen krystallisiert und bei 244° schmilzt. Schwer löslich in Eisessig, sehr schwer in Methylalkohol und Aceton, unlöslich in Äther.

0,0788 g Subst.: 0,1571 g CO_2, 0,0385 g H_2O. — 0,0648 g Subst.: 10,65 ccm N (15°, 752 mm).

$C_{18}H_{26}N_4.C_6H_3O_7N_3$	Ber. C 54,6	H 5,5	N 18,6
	Gef. „ 54,4	„ 5,5	„ 18,9.

Erwärmt man das Pikrat einige Zeit mit Natronlauge auf dem Wasserbad, so geht seine gelbe Farbe in eine orangerote über. Durch vorsichtiges Umkrystallisieren aus Methylalkokol erhält man die neue Substanz in feinen, büschelförmig verwachsenen Nädelchen, die bei 189—191° schmelzen. Leicht löslich in Aceton, schwer in Methyl-, Äthylalkohol und Benzol. Den Analysen zufolge enthält dieses *Pikrat* 1 Molekül Wasser.

Digitized by Google

0,0523 g Subst.: 0,1011 g CO_2, 0,0280 g H_2O. — 0,0587 g Subst.: 9,25 ccm N (15°, 746 mm). — 0,0354 g Subst.: 5,65 ccm N (19°, 752 mm).

$C_{24}H_{32}O_6N_2$	Ber. C 52,8	H 5,7	N 18,0
	Gef. „ 52,7	„ 6,0	„ 18,0, 18,1.

Über die Rückverwandlung des Hydrates in das gelbe Pikrat siehe allgemeinen Teil.

2,2'-Di-[7-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-indazyl] (XV).

Zu einer Lösung des Silbersalzes von 5 g 7-Methyl-tetrahydro-indazol in einer reichlichen Menge Äther ließ man in einer Eis-Kochsalzmischung 3 g Brom tropfen. Sobald die Farbe des Broms auch nach längerem Schütteln bestehen blieb, saugte man vom Bromsilber ab, schüttelte das Filtrat erst mit Bisulfitlösung, dann mit Wasser durch und verjagte den Äther durch Durchsaugen von Luft bis auf einen kleinen Rest. Das hierbei ausfallende Di-indazylderivat wurde abgesaugt, und das Filtrat nunmehr völlig eingedampft. Durch Verreiben des öligen Rückstandes mit Methylalkohol gewann man noch etwas Di-indazylderivat. Eine weitere, nicht unbeträchtliche Menge dieser Substanz ließ sich aus dem Bromsilber durch heißes Benzol oder siedenden Äther ausziehen. Die gesamte Ausbeute an diesem Stoff betrug 1,8 g = 66 Proc. d. Th.

Prächtige, kleine Nadeln aus viel Eisessig oder wenig Benzol. Schmelzp. 272—273°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Äther und Schwerbenzin, sehr schwer in Eisessig, Aceton und Petroläther, unlöslich in Methyl- und Äthylalkohol, Mineralsäuren und Laugen.

0,0535 g Subst.: 0,1397 g CO_2, 0,0387 g H_2O. — 0,0654 g Subst.: 12,1 ccm N (12,5°, 731 mm).

$C_{16}H_{22}N_4$	Ber. C 71,1	H 8,2	N 20,8
	Gef. „ 71,2	„ 8,1	„ 21,0.

Molg.-Best. nach Rast: 0,00725 g Subst. in 0,0834 g Campher: 12,0° Depression.

$C_{16}H_{22}N_4$ Ber. Molgew. 270 Gef. Molgew. 290.

Das methylalkoholische Filtrat versetzte man tropfenweise mit Wasser, bis eine Trübung eintrat und ließ 2 Tage stehen. Weiterer Zusatz von Wasser ließ ein Öl ausfallen, daß nach einigen Tagen erstarrte. Man trocknete die Substanz im Vakuum über Phosphorpentoxyd, konnte aber ihre Natur nicht sicher aufklären, da die Menge hierzu nicht ausreichte. Da der Körper Brom enthielt, eine schwache Base war und kein Pikrat lieferte, lag vermutlich das *3-Brom-7-methyl-tetrahydro-indazol* in unreinem Zustand vor.

(Geschlossen den 20. Dezember 1924.)

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie.]

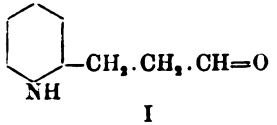
Neue Umwandlungen von Conhydrin und Methylisopelletierin.

(V. Mitteilung[1]) zur Frage des asymmetrischen dreiwertigen Stickstoffatoms.)

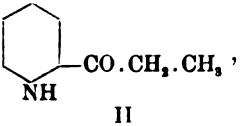
Von *Kurt Hess* und *Reinhold Grau.*

(Eingegangen am 3. November 1924.)

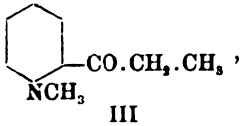
In einer größeren Gruppe von Arbeiten waren vor einigen Jahren die Konstitutionen der Pelletierin-Alkaloide (Pelletierin (I), Isopelletierin (II) und Methylisopelletierin (III)) aufgeklärt worden.[2])



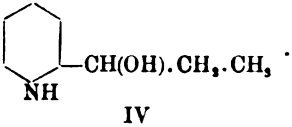
I



II



III



IV

Die nahe Beziehung von Isopelletierin und Methylisopelletierin zu dem Schierlingalkaloid Conhydrin (IV) hatte zu Umbauversuchen an diesem Anlaß gegeben, die indessen nicht zu Isopelletierin bzw. Methylisopelletierin, sondern zu den isomeren Basen Conhydrinon (vgl. V, S. 111) und Methylconhydrinon geführt haben. Die vorliegende Isomerie war *keine* Strukturisomerie.

Oxydation und Reduktion hatten für Methylisopelletierin und Methylconhydrinon die gleiche N-Methylpiperidyl-α-carbonsäure (vgl. VI, S. 111), das gleiche Methylconiin (vgl. VII, S. 111) gegeben.[3]) Für das Methylisopelletierin war die Lage der Carbonylgruppe der Seitenkette durch den Nachweis gleich-

[1]) IV. Mitteilung, B. 53, 139 (1920).

[2]) Vgl. auch den Nachtrag auf S. 133.

[3]) Vgl. die Übersichtstafeln in B. 52, 977 u. 1622 (1919).

Digitized by Google

zeitig bei der Oxydation entstehender Essigsäure bewiesen worden, ferner durch Vergleich mit bekannten Basen, die die CO-Gruppe in den anderen möglichen Positionen der Seitenkette (2- und 3-Stellung) haben und mit denen Methyisopelletierin nicht identisch war. Für das Methylconhydrinon wurde die Struktur durch Synthese bestätigt.

Nach diesen wohl als lückenlos anzusehenden Konstitutionsbeweisen für Methylisopelletierin und Methylconhydrinon (dasselbe gilt auch für die sekundären Basen Isopelletierin und Conhydrinon) haben wir die in Frage stehende Isomerie auf sterische Ursachen zurückgeführt und im besonderen die bekannte von Ladenburg entwickelte Theorie des asymmetrischen dreiwertigen N-Atoms herangezogen. Bestand die Annahme eines asymmetrischen N-Atoms in unseren Basen zurecht, so sah diese Theorie in der Tat die Existenz von zwei verschiedenen Racemverbindungen vor, für die das andere Asymmetriezentrum das asymmetrische C-Atom im Piperidinkern ist.

Kam ein asymmetrisches N-Atom in Frage, so sollte nach den bisherigen Ansichten die Asymmetrie und damit die Isomerie der Basen verschwinden, wenn das dreiwertige N-Atom fünfwertig wird und hierbei zwei Valenzen durch identische Radikale besetzt werden:

$$N(a\,b\,c) \longrightarrow N(a\,b\,c\,c)\,X.$$

Es war deshalb auffallend und bedeutete für die Anwendung der Ladenburgschen Theorie auf unsere Basen eine unverkennbare Schwierigkeit, daß diese verschiedene Jodmethylate gaben. Berücksichtigt man aber, daß die Isomerie der Basen verschwindet, wenn der Sauerstoff der Seitenkette entfernt wird, so kann man sich vorstellen, daß die Stabilität einer für beide Basen verschiedene Anordnung am tertiären N-Atom durch eine besondere Beziehung des N-Atoms zur Sauerstoffgruppe der Seitenkette veranlaßt ist. Dann scheint es aber nicht so unverständlich, daß auch die Jodmethylate der Basen verschieden bleiben können.

In der Zwischenzeit haben sich u. a. besonders K. v. Auwers[1]) sowie J. Meisenheimer mit der Frage des dreiwertigen asym-

[1]) v. Auwers u. Mitarbeiter, A. **435**, 285 (1924); A. **438**, 1 (1924).

Digitized by Google

metrischen Stickstoffs beschäftigt. Meisenheimer[1]) weist nach, daß ein von Freund und Kessler[2]) beschriebener Isomeriefall auf falschen experimentellen Voraussetzungen beruht und neigt auch neuerdings zu der Ansicht[3]), daß die von v. Auwers beschriebenen Isomeriefälle bei substituierten Indazolen durch Strukturisomerie erklärt werden könnten. Meisenheimer[4]) spricht, gestützt auf negativ verlaufene Spaltungsversuche an tertiären unsymmetrisch-substituierten N-Verbindungen die Ansicht aus, „daß der gesättigte dreiwertige Stickstoff entweder nie ... oder jedenfalls nur in Ausnahmefällen das Auftreten von Stereoisomeren veranlassen kann". Die *bisher beschriebenen* Isomeriefälle glaubt Meisenheimer nicht auf das Vorhandensein eines asymmetrischen Stickstoffatoms zurückführen zu können, sondern in „anderer Weise" erklären zu müssen.

Wir bringen im nachfolgenden erneut den Beweis, daß unsere Basen *strukturidentisch* sind. Auf Grund der eingehenden Untersuchung sehen wir keine Möglichkeit, die Verschiedenheit unserer Basen — wie Meisenheimer glaubt annehmen zu müssen — in „anderer Weise" zu deuten. Eine sterische Verschiedenheit der Basen durch Annahme eines asymmetrisch wirkenden N-Atoms zu deuten, ist auch heute noch das Nächstliegende.

Umwandlungen am Conhydrin.

Das natürliche optisch-aktive Conhydrin ist noch nicht synthetisch dargestellt. Trotzdem gilt seine Konstitution dadurch bewiesen, daß das durch Methylierung und Oxydation aus ihm hervorgehende racemische Methylconhydrinon (V) mit synthetischem aus α-Picolin und Acetaldehyd dargestellten 1-(α-N-Methylpiperidyl)-propan-1-on identisch ist. Wir haben diesen Konstitutionsbeweis für Conhydrin durch Racemisierungsversuche am Conhydrin noch ergänzt. Eine unmittelbare Racemisierung des

[1]) Meisenheimer u. Schütze, B. **56**, 1353 (1923).

[2]) Freund u. Kessler, J. pr. [2] **98**, 233 (1918).

[3]) Meisenheimer u. Diederich, B. **57**, 1715 (1924); vgl. dazu K. v. Auwers, B. **57**, 1723 (1924).

[4]) Meisenheimer, L. Angermann, O. Finn u. E. Vieweg, B. **57**, 1744 (1924).

Digitized by Google

Conhydrins durch Wärme, Alkali- und Säureeinfluß gelingt nicht, sondern man muß, wie wir fanden, mindestens ein asymmetrisches C-Atom zum Verschwinden bringen. Durch „Regenerierung" gelingt es dann nicht schwer, total racemisiertes Material zu gewinnen. Von mehreren Möglichkeiten, die im Versuchsteil beschrieben sind, sei hier folgende angegeben. Durch teilweise Dehydrierung des Piperidinkerns mit Platin oder Palladium und nachfolgende Rehydrierung mit Natrium und Alkohol entsteht optisch-inaktives Conhydrin, das mit dem synthetisch gewonnenen 1-(α-Piperidylpropan)-1-ol und zwar der β-Form identisch ist.

Durch vollständige Dehydrierung, am besten mit Palladium, haben wir in guter Ausbeute das Conhydrin in 1-(α-Pyridylpropan)-1-on (VIII, S. 111) und 1-(α-Pyridylpropan)-1-ol (IX, S. 111) übergeführt, die beide mit den synthetischen Basen identifiziert wurden. Durch diese Reaktionen ist die Konstitution des Conhydrins in vielfacher Weise gesichert.[1]) Auch

[1]) In der dritten Auflage „Die Pflanzenalkaloide" von R. Wolffenstein, Berlin 1923, findet man S. 124 (vgl. auch S. 207) die Bemerkung, daß die Identität von N-Methylconhydrinon und 1-(α-N-Methylpiperidyl)-propan-1-on die Frage der Conhydrinkonstitution noch nicht entscheidet, weil sonst Conhydrin mit dem Ausgangsmaterial für das synthetische Keton, nämlich mit 1-(α-Piperidyl)-propan-1-ol (α- oder β-Form) „bis auf geringfügige Unterschiede, die durch die optische Aktivität des Conhydrins bedingt sein können, identisch sein müßte," was nicht der Fall ist. Der Verfasser scheint für diese Beurteilung von der irrigen Annahme auszugehen, daß Racemverbindungen sich nur „bis auf geringfügige Unterschiede" von den aktiven Formen unterscheiden. Tatsächlich zeigen aber viele Beispiele (man vergleiche die bekannte Zusammenstellung in Landolts „Das optische Drehungsvermögen" S. 73), und zwar auch gerade in der Klasse der vorliegend interessierenden Alkaloide, daß sich der Schmelzpunkt des Racemkörpers bzw. seiner Salze von dem für die d- und l-Form ganz erheblich unterscheiden kann. Dies gilt z. B. für die Coniine [Ladenburg A. 247, 83 (1888)] und in noch höherem Maße für die Methylconiine [Zusammenstellung bei Hess u. Eichel, B. 50, 1400 (1917)]. Die Identität von N-Methylconhydrinon und dem synthetischen Keton ist beweisend für die Konstitution des Conhydrins. Unserer hier erst mitgeteilten Racemisierungsversuche hätte es für die strenge Gültigkeit des früheren Konstitutionsbeweises nicht bedurft.

Die weiter folgende Angabe, daß Engler und Bauer [B. 26, 2877 (1893); B. 27, 1775 (1894)] 1-(α-Piperidyl)propan-1-ol mit Natrium und Alkohol zu Coniin reduziert hätten, Conhydrin sich aber nicht reduzieren

Digitized by Google

die Konstitution des Methylconhydrinons und des Conhydrinons ist hieraus folgend mehrfach bewiesen, weil seine Bildung aus 1-α-Pyridylpropan-1-on durch Hydrierung und die nachfolgenden eindeutig verlaufenden Umwandlungen (Methylierung und Oxydation) bereits von Hess und Munderloh[1]) durchgeführt ist.

Umwandlungen am Methylisopelletierin.

Wir haben die Dehydrierungsreaktion für das Conhydrin auch am Isopelletierin bzw. am Dihydroisopelletierin (X), dem Isomeren des Conhydrins, durchgeführt. Mit Palladium geht die Reaktion weiter wie bei Conhydrin: Es entstehen unter gleichzeitiger Reduktion der Seitenkette und teilweiser Absprengung zweier Kohlenstoffatome der Seitenkette α-Propylpyridin (Conyrin VIII) und α-Picolin. Die recht glatte Bildung dieser Basen bestätigt zum wiederholten Male die α-Stellung der Seitenkette im Isopelletierin bzw. Methylisopelletierin.

Mit Platin gestaltet sich die Dehydrierung des Isopelletierins milder, indem sie hier ähnlich wie beim Conhydrin verläuft. Es bildet sich, wenn auch in geringerer Ausbeute 1-α-Pyridylpropan-1-on, indem nebenher reichliche Mengen von

---

lasse und daß auch hierin ein Widerspruch gegen die Strukturidentität beider Basen bestehen soll, ist dahin zu ergänzen, daß Engler und Bauer nur Versuche über die Reduktion von 1-(α-Piperidyl)propan-1-on zu Coniin mit Natrium und Alkohol mitteilen. Dies ist ein Unterschied. In der Tat haben wir uns davon überzeugt, daß 1-(α-Piperidyl)propan-1-ol (β-Form) bei der Behandlung mit Natrium und Alkohol zum größten Teil ebenso unverändert bleibt, wie Conhydrin. Die Reduktion von Aminoketonen zu Aminen mit Natrium und Alkohol erfolgt im vorliegenden Fall offenbar *nicht* über die Alkohole.

Schließlich möchte ich die Gelegenheit benützen und gegenüber der Darstellung des sogenannten Isoconiins von Ladenburg in dem gleichen Werke (S. 118/119) betonen, daß durch Wolffensteins Arbeiten über Isoconiin das Isoconiin von Ladenburg noch nicht aus der Welt geschafft war. Denn Ladenburg hat *nach* den Wolffensteinschen Mitteilungen ein neues Isoconiin beschrieben, gegen das sich die Arbeit von Hess u. Weltzien [B. 53, 139 (1920), vgl. auch hier die geschichtlichen Bemerkungen] richtet, und das erst durch diese Arbeit widerlegt worden ist. Dieser Sachlage wird die Darstellung von Wolffenstein in seinem Buche nicht gerecht.

[1]) B. 52, 987 (1919); Hrn. Dr. W. Corleis bin ich für eine Wiederholung dieser Versuche (1919/20) zu Dank verbunden, vgl. Diss. Corleis, Hamburg 1921.

Digitized by Google

Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden. Die grundsätzliche Bildung dieses Pyridylketons auch aus Isopelletierin bzw. Methylisopelletierin ist von einer besonderen Bedeutung für den Zusammenhang zwischen Methylisopelletierin und Methylconhydrinon.

Da das synthetische Pyridylketon bereits von Hess und Munderloh zu Methylconhydrinon umgewandelt worden ist, so bedeutet die Umwandlung von Methylisopelletierin über das Isopelletierin zu dem Pyridylketon auch eine Umwandlung von Methylisopelletierin in Methylconhydrinon (vgl. Zusammenstellung S. 111 III ⟶ II ⟶ VIII ⟶ V). Während der Umbaufolge ist die Seitenkette sowie die o-Stellung erhalten geblieben, wie der geführte Konstitutionsbeweis für jede einzelne Zwischenstufe beweist. So haben wir einen Übergang von Methylisopelletierin zu Methylconhydrinon vor uns, der einer Isomerisierung der Isopelletierinbase zur Conhydrinbase gleichkommt. Damit ist ein Ziel gewonnen, das wegen der Empfindlichkeit der Basen auf direktem Wege (Wärme, Säure, Alkali) früher nicht erreicht werden konnte.[1])

Der umgekehrte Weg dürfte nach den vorliegenden Erfahrungen schwierig sein.[2]) Er ist wichtig wegen der mit ihm gegebenen Totalsynthese des Methylisopelletierins. Dieses Ziel unserer Studien über das Methylisopelletierin muß bisher noch offen bleiben.

Nach diesen und unseren früheren Versuchen kann ein Zweifel über die Strukturidentität unserer Basen nicht bestehen.

Oben wurde schon darauf hingewiesen, daß die Isomerie unserer Basen verschwindet, wenn die Sauerstoffgruppe der Seitenkette entfernt wird. Wir haben daraus auf eine Valenzbeziehung zwischen der N-Gruppe bzw. deren Substituenten und der O-Gruppe der Seitenkette gefolgert. Im folgenden heben wir einige experimentelle Daten hervor, die geeignet sind, eine verschiedenartige Beziehung zwischen N-Gruppe und O-Gruppe für die in Frage stehenden Basen erkennen zu lassen.

---

[1]) Vgl. Hess, B. 52, 1004 (1919).

[2]) Er scheint nach den Versuchen in der dritten und sechsten Mitteilung [B. 50, 1404 (1917) und B. 52, 982 (1919)] über Pelletierinalkaloide geglückt. Indessen können wir ihm auch heute noch nicht Beweiskraft zusprechen, da die Bildung des Methylisopelletierins aus Conhydrinon unsicher ist.

Digitized by Google

Für eine *stärkere* Beeinflussung zwischen Stickstoffgruppe und Sauerstoffgruppe bei den Abkömmlingen des *Conhydrins* sprechen folgende Beobachtungen.

1. Der Vergleich der Exaltationen von Conhydrinon–Isopelletierin bzw. Methylconhydrinon–Methylisopelletierin.

Conhydrinon.

Präparat	d_4^{20}	n_α	n_D	n_γ	M_α	M_D	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
	Ber. für $C_8H_{15}N''O''$ (141,13)				40,36	40,55	41,43	0,69	1,08
1	0,9388	1,45947	1,46215	1,47432	41,01	41,22	42,15	1,04	1,14 (t=17°)
2	0,9380	1,45928	1,46215	1,47432	41,03	41,25	42,18	1,06	1,15 (t=17°)
3	0,9374	1,45878	1,46135	1,47348	41,04	41,24	42,17	1,05	1,13 (t=17,6°)
4	0,9380	1,45808	1,46065	1,47254	40,97	41,26	42,17	1,14	1,20 (t=20°)
			EM (Mittel)		+0,65	+0,69	+0,74	+0,38	+0,07

Die mittlere Exaltation von vier verschiedenen Präparaten des Conhydrinons beträgt für M_α: +0,65, für M_D: +0,69, für M_γ: +0,74.

Für drei verschiedene Präparate von Isopelletierin hat sich ergeben:

Isopelletierin.

Präparat	d_4^{20}	n_α	n_D	n_γ	M_α	M_D	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
	Ber. für $C_8H_{15}N''O''$ (141,13)				40,36	40,55	41,43	0,69	1,08
1	0,9588	1,46760	1,47007	1,48317	40,81	41,00	41,97	1,03	1,16 (t=17°)
2	0,9560	1,46631	1,46908	1,48169	40,87	41,08	41,02	1,05	1,15 (t=17,5°)
3	0,9589	1,46523	1,46789	1,48023	40,78	40,98	41,90	1,03	1,12 (t=21,8°)
			EM (Mittel)		+0,46	+0,47	+0,53	+0,35	+0,06

Die mittlere Exaltation der drei Präparate ist also für M_α: +0,46, für M_D: +0,47, für M_γ: +0,53.

Wir erkennen eine, wenn auch geringe, so doch deutliche Unterscheidung in den Exaltationen zwischen beiden Stoffen. Man kann annehmen, daß die stärkere Exaltation beim Conhydrinon durch eine Beeinflussung von Carbonylgruppe und Stickstoffgruppe verursacht ist.

Digitized by Google

Der Unterschied zwischen den Exaltationen der beiden methylierten Basen ist etwa von der Größenordnung der nicht methylierten. Die Exaltationen sind hier nur gering, wenn auch unverkennbar; sie liegen für den einen Fall innerhalb der Fehlergrenze nach der positiven Seite, im anderen Fall nach der negativen Seite.

Methylconhydrinon.

Präparat	d_4^{20}	n_α	n_D	n_γ	M_α	M_D	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
	Ber. für $C_9H_{17}N'''O''$ (155,15)				45,28	45,51	46,54	0,80	1,26
1	0,9343	1,45868	1,46105	1,47343	45,37	45,57	46,62	1,16	1,25 ($t = 20°$)
2	0,9350	1,46037	1,46294	1,47520	45,34	45,56	46,59	1,15	1,26 ($t = 16°$)
3	0,9350	1,45977	1,46274	1,47490	45,34	45,59	46,62	1,17	1,28 ($t = 18°$)
			E M (Mittel)		+0,07	+0,06	+0,07	+0,36	±0

Methylisopelletierin.[1])

Präparat	d_4^{20}	n_α	n_D	n_γ	M_α	M_D	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
	Ber. für $C_9H_{17}N'''O''$ (155,15)				45,28	45,51	46,54	0,80	1,26
1	0,9488	1,46454	1,46632	1,47993	45,18	45,33	46,46	1,16	1,28 ($t = 20°$)
				E M	−0,10	−0,18	−0,08	+0,36	+0,02

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Eine Nachprüfung der Refraktionen an einem andern Präparat von Methylisopelletierin, das über das Pikrat gereinigt worden war, verdanken wir Herrn Prof. K. v. Auwers. Hierbei waren auch die Werte für n_β und $M_\beta - M_\alpha$ normal befunden worden. Danach müssen die bei fast allen in dieser Arbeit beschriebenen Basen (vgl. Anm. 3 S. 112) herausfallend befundenen n_β-Werte auf einen von uns im Augenblick noch nicht erkannten Beobachtungsfehler (vielleicht verursacht durch eine fehlerhafte Lichtquelle) zurückgeführt werden. Die von Herrn v. Auwers gefundenen Werte, für die wir auch hier bestens danken, sind folgende:

$d_4^{4,4} = 0{,}9554$. — $d_4^{20} = 0{,}9505$. — $n_\alpha = 1{,}46709$, $n_{IIc} = 1{,}46981$, $n_\beta = 1{,}47654$, $n_\gamma = 1{,}48225$ bei 14,4°; $n_\alpha^{20} = 1{,}4644$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{17}N^{III}O''$ (155,15)	45,28	45,51	0,80	1,26
Gef.	45,07	45,29	0,78	1,25
E M	−0,21	−0,22	−0,02	−0,01
E Σ	−0,14	−0,14	−2 %	−1 %

Digitized by Google

2. In einer früheren Abhandlung[1]) haben wir bereits auf das unterschiedliche Verhalten von Methylconhydrinon und Methylisopelletierin bezüglich ihrer Reaktionsweise mit Semicarbazid, Hydroxylamin und Hydrazin hingewiesen. Wir haben neuerdings diese Beobachtungen mit neuen Präparaten vollständig bestätigt gefunden: die Derivate des Methylconhydrinons bilden sich gar nicht oder schwer, die Derivate des Methylisopelletierins bilden sich leicht und vollständig.

3. Die Ketogruppe von Conhydrinon läßt sich mit Natriumamalgam nicht reduzieren, die Ketogruppe von Isopelletierin (vgl. auch die früheren Reduktionsversuche von Hess[2]) am Methylisopelletierin) läßt sich leicht mit Natriumamalgam reduzieren.

4. Schließlich zeigt vielleicht auch der verschiedenartige Verlauf der Dehydrierung von Conhydrin und Dihydroisopelletierin bzw. von Conhydrinon und Isopelletierin eine gewisse Andeutung für die Wechselwirkung zwischen der Stickstoffgruppe und der sauerstoffhaltigen Gruppe der Seitenkette: die engere Beziehung dieser beiden in den Formen der Conhydrinreihe ist vielleicht die stabilisierende Ursache für die Neigung partiell dehydrierter Piperidinderivate, während die Formen der Isopelletierinreihe sich ausschließlich zu den Pyridinderivaten dehydrieren, wenn auch die Dehydrierung hier schwerer verläuft.

Wir können also mehrere voneinander unabhängige Versuchsreihen im Sinne einer stärkeren Beeinflussung von Stickstoffgruppe und Sauerstoffgruppe beim Conhydrinon und seinen Analogen im Gegensatz zum Isopelletierin und seinen Analogen deuten. Wenn wir uns auch bewußt sind, daß derartige Deutungsversuche eine strenge Beweiskraft nicht besitzen, so scheint uns die Übereinstimmung vielleicht doch mehr als zufällig und um so beachtenswerter, als für den mehr und mehr einzig-

---

[1]) Hess, B. 52, 1626 (1919); vgl. auch K. Hess, B. 52, 1636 (1919). Die unlängst erfolgte neue Synthese des α-n-Butyl-pyrrolidins durch Blaise und Cornillot (C. r. 178, 1186; C. 1924, II, 190; C. r. 178, 1617; C. 1924, II, 651) ist nicht überzeugend. Der Gang der Synthese schließt die Bildung von Strukturisomeren nicht aus. Ein Konstitutionsbeweis, wie er an unserm Präparat durch den Abbau zur Hygrinsäure erbracht werden konnte, fehlt.

[2]) Ber. 53, 134 (1920).

Digitized by Google

artig hervortretenden Isomeriefall alle Andeutungen einer Beurteilungsmöglichkeit als Anregung für weitere experimentelle Prüfungen herangezogen werden müssen.

Die verschiedene N....CO-Beziehung für die isomeren Basen wird in einer verschiedenen Entfernung der CO-Gruppe von NH bzw. NCH_3 sterisch zu begründen sein. Hierfür haben wir den dreiwertigen Stickstoff selber herangezogen, indem er nach der Ladenburgschen Theorie die Voraussetzung für eine verschiedene sterische Lage von H bzw. CH_3 bietet. Kann man sich aber hierzu ohne weiteres nicht entschießen, so bleibt eventuell zu prüfen, ob durch Annahme verschiedener Atomlagen im Piperidinring[1]) die in Frage stehende Isomerie erklärt werden kann.

Wie man sich am Modell leicht überzeugen kann, ist für den Piperidinring durch verschiedene Lagen der Ringatome die Möglichkeit von Isomerien gegeben. Soweit wir sehen können, ändert sich indessen die Entfernung des Stickstoffatoms von der Carbonylgruppe durch die Annahme verschiedener isomerer Lagen im Piperidinring nicht. Eine verschiedenartige Beeinflussung von Sauerstoff- und Stickstoffgruppe, die nach unsern Versuchen kaum zu verkennen ist, wird durch die Annahme verschiedener Ringlagen nicht verständlich. Verschiedene Ringlagen sind auch deshalb nicht wahrscheinlich, weil eine solche Isomerie nach der Entfernung der Sauerstoffgruppe durch Reduktion zu den Coniinen bzw. Oxydation zu den Piperidincarbonsäuren, worauf wir früher schon hingewiesen haben[2]), erhalten bleiben sollte.

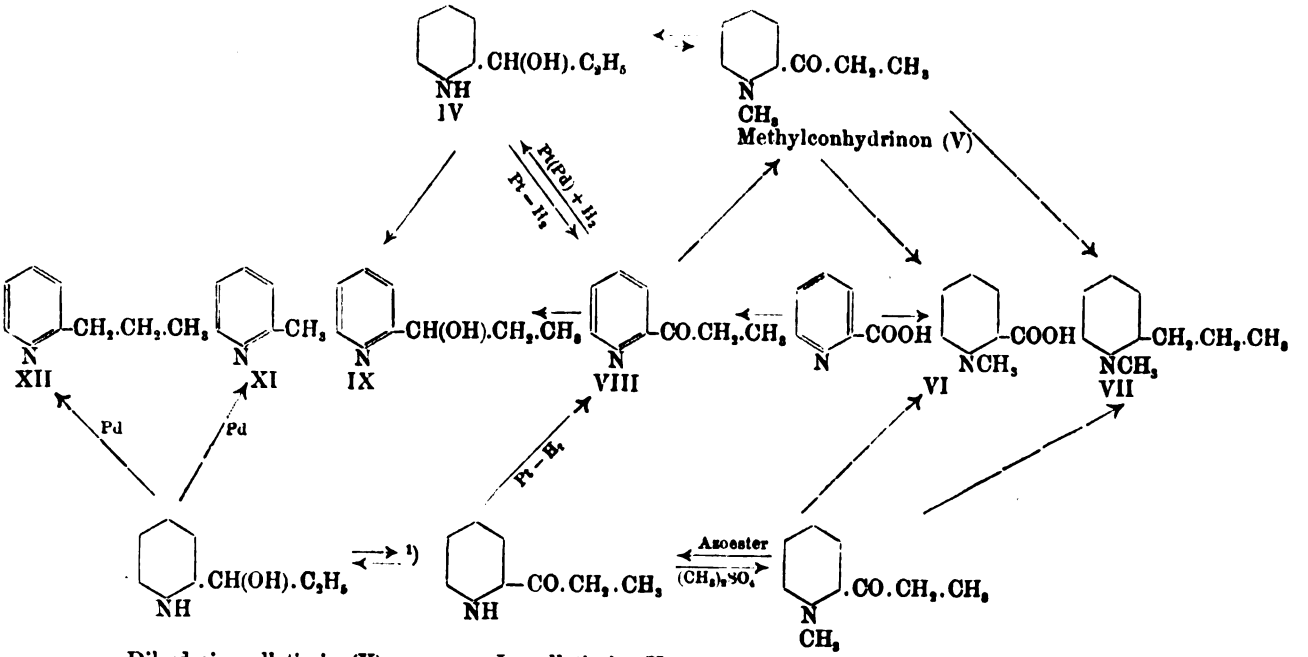
Möge aber letzten Endes eine verschiedene Lagerung des Stickstoffatoms und seiner Substituenten zur Seitenkette begründet werden, wie sie wolle, die aufgefundene Isomerie zwischen Methylisopelletierin und Methylconhydrinon ist *nicht* mit der Auffassung starr in einer Ebene liegender Stickstoffvalenzen zu verstehen. Der *Wirkung* nach handelt es sich in unseren Basen um Verbindungen mit asymmetrisch substituierten Stickstoffatomen im Sinne der Ladenburgschen Theorie.

---

[1]) Vgl. hierzu auch Ernst Mohr, J. pr. **98**, 315 (1918) und die dort angegebene Literatur, sowie W. Hückel, C. **1923**, III, 766 u. a.; Literatur bei Bredt, A. **437**, 6 (1924).

[2]) B. **52**, 974 (1919).

Digitized by Google



Diese Tabelle ist auch im Zusammenhang mit den in B. 50, 1393/1394 (1917), B. 52, 977, 1622 (1919), B. 53, 133 (1920) gegebenen Tabellen zu betrachten. Die Formen der mittleren Reihe sind synthetisch dargestellt.

---

[1]) Vgl. S. 131.

Digitized by Google

Versuchsteil.

d-(—)-*Methylconhydrin.*

Das Methylconhydrin wurde aus Conhydrin[1]) durch Methylierung mit Formaldehyd und Ameisensäure nach der schon von Hess und Eichel[2]) gegebenen Vorschrift dargestellt. Wir holen die Bestimmung der Molrefraktion hier nach.

Siedep.$_{11}$ = 94/95°, d_4^{20} = 0,9400 berechnet für $C_9H_{19}N'''O'$ (M = 157,16).

$t = 19°$	n_α	n_D	n_β	n_γ	M_α	M_D	M_β[3])	M_γ	M_β-M_α	M_γ-M_α
ber. . .	—	—	—	—	46,80	47,02	47,60	48,06	0,80	1,26
gef. . .	1,46809	1,47076	1,48167	1,48277	46,48	46,71	47,64	47,73	1,16	1,25
				EM	− 0,32	− 0,31	+ 0,04	− 0,33	+ 0,36	− 0,01

Nach nochmaliger Fraktionierung des Präparats waren alle Daten praktisch konstant geblieben. Trotz dieser Übereinstimmungen hat sich ergeben, daß die Präparate von Methylconhydrin mitunter noch eine, wenn auch sehr geringe Menge Conhydrin enthalten, die sich durch Destillation nicht entfernen läßt. Wir kamen erst auf diese Beimengungen, als wir das Methylconhydrin, wie im nachfolgenden Abschnitt beschrieben ist, mit Chromsäure oxydierten. Die Siedepunkte der entstehenden Oxydationsprodukte ermöglichen bei der Fraktionierung eine Abtrennung des Conhydrins, das hierbei nicht angegriffen wird und in Mengen von wenigen, bald krystallinisch erstarrenden Tropfen im Kolben zurückbleibt.

Oxydation von Methylconhydrin mit Chromsäure und Eisessig.

Hess und Eichel hatten schon beobachtet, daß bei der Oxydation von Methylconhydrin nicht nur die Alkoholgruppe zur Carbonylgruppe oxydiert, sondern auch Methyl wahrscheinlich unter Bildung von Formaldehyd abgespalten wird. Es war seinerzeit ein Präparat gewonnen worden, in dem nachweislich keine Anteile von Methylconhydrinon vorlagen. Eine oftmals

[1]) Wir sind der Firma E. Merck-Darmstadt für die unermüdliche Unterstützung bei Belieferung mit den in dieser Arbeit benötigten Alkaloiden zu besonders großem Dank verpflichtet.

[2]) B. 50, 1402 (1917), vgl. auch Hess, B. 52, 979 (1919). In der Anmerkung 2 auf S. 979 dieser Abhandlung muß es statt Methylconhydrinonsulfat heißen Methylconhydrinsulfat.

[3]) Auffallenderweise wurde für alle refraktometrisch untersuchten Piperidinbasen der n_β- bzw. M_β-Wert in starker Abweichung von den berechneten Werten gefunden. Vgl. Anm. 1 S. 108.

Digitized by Google

wiederholte Oxydation von Methylconhydrin mit Chromsäure und Eisessig hat uns neuerdings zu erkennen gegeben, daß diese Oxydation nicht immer zu reinem d-Conhydrinon führt, sondern daß neben schwankenden Anteilen von d-Conhydrinon wesentliche Anteile an d-Methylconhydrinon, also ohne Eliminierung der Methylgruppe gebildet werden. Wir haben auch Versuche beobachtet, bei denen ausschließlich d-Methylconhydrinon entsteht. Der unregelmäßige Verlauf der Reaktion hatte uns zunächst viel Schwierigkeiten bereitet, bis wir erkannten, daß die Dichte des Reaktionsproduktes einen bequemen Anhalt für die Beurteilung der Präparate erlaubt. Für die Oxydation sind wir der bereits von Hess und Eichel[1]) gegebenen Vorschrift gefolgt. Die gefundenen Drehwerte auch für Präparate einheitlicher Zusammensetzung schwanken von Präparat zu Präparat. Wir führen dies auf schwankende Mengen von Racemkörper in dem Präparat zurück (s. S. 119 unter c).

Versuch	Sdp.	p mm	$[\alpha]_D$	Analysen C%	Analysen H%	Präparat besteht aus:	d_4^{20}
1	80/81	8	— 5,96	67,36	11,21	Methylconhydrinon ber. C 69,61 H 11,04	0,9343
2	84/85	9—10	—	—	—	Conhydrinon ber. C 68,02 H 10,71	0,9386
3	84/85	10	—	—	—	„	0,9381
4	85	10	—	—	—	„	0,9384
5	85/87	12	—	69,49	11,34	Methylconhydrinon	0,9350
6	85/86	11	— 12,76	69,19	11,48	„	0,9350
7	89/90	13	—	—	—	Gemisch	0,9375
8	80/81	8	— 5,92	68,94	11,77	—	—
9	82/83	9	— 7,81	—	—	—	—
10	83	9	— 8,67	—	—	—	—

Alle Versuche sind in vollkommen gleicher Weise[2]) durchgeführt worden, der Siedepunkt läßt kein Urteil über die Natur der Präparate zu, ebenso sind die Analysen unsicher (wir haben auf Conhydrinon stimmende Analysenresultate bekommen von Präparaten, in denen nachweislich wesentliche Mengen Methylconhydrinon enthalten waren und umgekehrt), außerdem geben die Drehwerte keine Anhaltspunkte, weil teilweise Racemisierung zu beobachten ist. Der Reaktionsverlauf liefert oft unmittelbar reines d-Methylconhydrinon (Versuch 1, 5 und 6), so daß wir die angegebene Vorschrift

[1]) B. 50, 1403 (1917). [2]) A. a. O.

Digitized by Google

hierfür mit dem Vorbehalt empfehlen können, den Versuch zu wiederholen, wenn die angegebenen Eigenschaften für Conhydrinon bzw. für ein Mischpräparat sprechen. Leider ist es uns nicht gelungen, einen einwandfreien, eindeutigen Verlauf der Oxydationsreaktion zu erzielen. Für die Darstellung von einheitlichem d-Conhydrinon haben wir die Präparate (hierfür eignen sich auch alle Mischpräparate) mit Azodicarbonsäure-diäthylester umgesetzt und sind so schnell und bequem zu reiner sekundärer Base gekommen.

Die Aufklärung der Verhältnisse bei der Oxydation am Methylconhydrin klärt nun auch das früher nicht zu verstehende, scheinbar verschiedenartige Verhalten der synthetischen d,l-1-(α-N-Methylpiperidyl)-propan-1-ole (α- und β-Form) bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig. Hier war nämlich bei der Oxydation die Methylgruppe nicht angegriffen worden. Dies hatte damals unser Aufsehen erregt, weil uns zu jener Zeit nur Versuche bekannt waren, in denen die Oxydation des optisch-aktiven strukturidentischen d-Methylconhydrins zu d-Conhydrinon geführt hat. Nachdem jetzt nachgewiesen ist, daß derartige Versuche auch vollständig zu d-Methylconhydrinon führen können, ist der damals bemerkte Widerspruch, dessen Klärung wir in Aussicht gestellt hatten[1]), behoben.

d-Methylconhydrinon.

Diese Base ist die linksdrehende Komponente des bereits von Hess und Eichel[2]) dargestellten und eingehend beschriebenen dl-Methylconhydrinons

Siedep.$_{12}$ = 85/87°, d_4^{20} = 0,9343, ber. für $C_9H_{17}N''O''$ (M = 155,15).

t = 20°	n_α	n_D	n_β	n_γ	M_α	M_D	M_β	M_γ	M_β-M_α	M_γ-M_α
ber. . .	—	—	—	—	45,28	45,51	46,08	46,54	0,80	1,26
gef. . .	1,45868	1,46105	1,47243	1,47343	45,37	45,57	46,53	46,62	1,16	1,25
				E. M.	+ 0,09	+ 0,06	+ 0,45	+ 0,08	+ 0,36	− 0,01

Die Konstanz der Werte wurde an verschiedenen Präparaten und Fraktionen immer wieder bestätigt gefunden.

Salze. **Pikrat.** Vorschrift wie für die Darstellung des Racemkörpers.[3]) Schmelzp. 86/87°.

0,1614 g Subst.: 20,5 ccm N (t = 16°, b = 763,4 mm, über 33-proc. KOH abgelesen).

$C_{15}H_{20}N_4O_8$ (384,19) Ber. N 14,58 Gef. N 14,71.

Bromhydrat. Vorschrift siehe bei Hess und Eichel für den Racemkörper. Schmelzp. 152/153°. Umlösbar aus Aceton.

[1]) Hess, B. 52, 979 (1919). [2]) B. 52, 982 ff. (1919).
[3]) Hess und Eichel, a. a. O.

Digitized by Google

0,1606 g Subst.: 0,1276 g AgBr.

$C_9H_{18}NOBr$ (236,07) Ber. Br 33,85 Gef. Br. 33,81.

Oxim. Vorschrift wie für den Racemkörper. Siedep.$_{10}$ 135°, Ölbad 150—155°. Das Oxim wurde in Form seines Pikrates zur Analyse gebracht. Scharfer Schmelzp. 152°. Aus Alkohol bis zur Konstanz umkrystallisiert.

0,1588 g Subst.: 24,0 ccm N (t = 17,0°, b = 742,2 mm über 33-proc. KOH abgelesen).

$C_{15}H_{21}N_5O_8$ (399,21) Ber. N 17,54 Gef. N 17,16.

Semicarbazon. Auch diese Base liefert genau wie die Racembase mit Semicarbazid in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat kein Semicarbazon.

Jodmethylat. Vorschrift wie für die Racembase. Schmelzp. 112°. Das Präparat ist identisch mit dem Jodmethylat, das Hess und Eichel durch unmittelbares Zusammenbringen von d-Conhydrinon und Jodmethyl in Methylalkohol erhalten haben. Früher angegebener Schmelzp. 113°. Nicht unerwähnt soll bleiben, daß ein von uns dargestelltes Präparat von d-Methylconhydrinon-jodmethylat nach längerem Lagern augenfällig verändert war, und nach dem Umlösen aus Alkohol den Schmelzp 212° zeigte. Möglicherweise handelt es sich hier um das Jodmethylat von Methyl-pyrrolidylbutan-2-on, dessen Bildung früher aus Conhydrinon beobachtet worden ist. Schmelzp. 213—215°.[1])

Einwirkung von Hydrazin auf d-Methylconhydrinon.

Hess hatte bereits früher[2]) die Bildung des Hydrazons aus d,l-Methylconhydrinon beschrieben, wobei festgestellt worden war, daß diese Umsetzung nicht so glatt erfolgt wie in anderen beschriebenen Fällen. Es war vermutet worden, daß im Vorlauf der Präparate sich unangegriffenes Keton befindet. Wir haben die Reaktion für das d-Methylconhydrinon wiederholt und festgestellt, daß neben der normalen Bildung des Hydrazons sich nicht unwesentliche Mengen Methylconhydrin bilden, so daß hier ein bis jetzt wenig beobachteter Fall[3]) (vgl. auch das Beispiel auf S. 126) der unmittelbaren Reduktion organischer Gruppen durch Hydrazin festgestellt ist. Nach der Vorschrift von Hess wurden 5 g analysenreines d-Methylconhydrinon mit 8 g Hydrazinhydrat in 15 ccm C_2H_5OH 4 Stunden am Rückfluß gekocht und in der angegebenen Weise aufgearbeitet. Aus-

[1]) Hess, B. 52, 1632 (1919). [2]) Hess, B. 52, 1629 (1919).
[3]) Falciola, G. 50 I, 162 (1920); C. 1920, III, 276; E. Müller, Kraemer-Willenberg, B. 57, 576 (1924).

Digitized by Google

beute an Hydrazon 1,2 g vom Siedep.$_{12}$ 126—128° und 3,4 g einer Fraktion vom Siedep.$_{12}$ etwa 85—87°.

Mit diesem Präparat wurde die Einwirkung von Hydrazin noch dreimal wiederholt und hierbei noch etwa 1 g Hydrazon gewonnen, während der niedriger übergehende Anteil sich nicht mehr veränderte. In ihm lag analysenreines Methylconhydrin vor (Ausbeute 1,8 g), das durch Analyse und Brechungsindices identifiziert wurde.

Ber. C 68,72 H 12,18
Gef. „ 68,86 „ 12,16.

$n_\alpha = 1{,}47016$, $n_D = 1{,}47273$
$n_\beta = 1{,}48392$, $n_\gamma = 1{,}48492$ $t = 17{,}2°$.

Dem Bildungsgange dieses Methylconhydrins entsprechend sind in diesem Präparat zwei stereoisomere Formen zu erwarten, von denen die eine mit dem früher beschriebenen d-Methylconhydrin identisch ist. Wir haben vorläufig die Trennung der Präparate noch nicht durchgeführt, sondern behalten die sterische Behandlung des Conhydrins einer gelegentlichen Mitteilung vor.[1])

d-(-)*Conhydrinon.*

15 g Oxydationsprodukt (vgl. S. 113) wurden in 80 bis 90 ccm Methylalkohol mit 17 g Azodicarbonsäure-diäthylester versetzt; nach dem Abklingen der Reaktion wird der Methylalkohol im Vakuum entfernt und der Rückstand in bekannter Weise in 250 ccm n-Salzsäure 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird nach dem Alkalisieren in Äther aufgenommen und destilliert. Siedep.$_{10}$ 85—87°, Ausbeute: 12,3 g.

Diese Vorschrift ist aus dem angegebenen Grunde sicherer und vorteilhafter als die früher[2]) mitgeteilte. Die früher angegebenen Eigenschaften der Base haben sich bestätigt: Bromhydrat Schmelzp. 146°; Drehwert der Base (unverdünnt) $[\alpha]_D^{19°} = -10{,}58°$. Nur der Schmelzpunkt des Pikrates (früher angegebener Schmelzp. 91—92°) hat sich nicht bestätigt, indem reine sekun-

[1]) Vgl. Hess, B. 52, 976 (1919), wo bereits eine Entscheidung über die Beteiligung der asymmetrischen Kohlenstoffatome in Ring und Seitenkette am Drehungssinn möglich wurde.

[2]) B. 50, 1403 (1917).

Digitized by Google

däre Base leicht ein Pikrat vom Schmelzp. 107—108° gibt. Der damalige niedrige Schmelzpunkt ist, wie wir feststellen konnten, auf eine Beimengung von d-Methylconhydrinon in dem Präparat, mit dem die Pikratbildung damals vorgenommen war, zurückzuführen.

0,0650 g Subst.: 8,8 ccm N (*t* 25°, *b* 761 mm).

$C_{14}H_{18}N_4O_8$ (370,18) Ber. N 15,14 Gef. N 15,30.

Wir holen weiterhin die Bestimmung der Molrefraktion für das d-Conhydrinon nach.

Siedep.$_{10}$ 85—87°, $d_4^{21°}$ = 0,9380 ber. für $C_8H_{15}N''O''$ (M = 141,13).

t = 17°	n_α	n_D	n_β	n_γ	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
ber.	—	—	—	—	40,36	40,55	41,04	41,13	0,69	1,08
gef.	1,45928	1,46215	1,47312	1,47432	41,03	41,25	42,09	42,18	1,06	1,15
				EM	+0,67	+0,70	+1,05	+0,75	+0,37	+0,07

Die Werte waren für verschiedene Präparate immer praktisch konstant gefunden.

Racemisierungsversuche an Conhydrin, d-Conhydrinon und d-Methylconhydrinon.

a) **Versuche mit Alkali.** Im Anschluß an eine verhältnismäßig leichte Racemisierbarkeit der optisch-aktiven Methylisopelletierine, sowie der leichten Racemisierung des d-Conhydrinons während der Methylierung mit Dimethylsulfat und Alkali, die der eine von uns früher[1]) auf eine Enolisierbarkeit der in Nachbarstellung zum asymmetrischen Kohlenstoffatom stehende Carbonylgruppe zurückgeführt hat, haben wir versucht, die aus theoretischen Gründen wichtige Racemisierung von d-Conhydrinon und d-Methylconhydrinon durch enolisierende Einflüsse zu erreichen. Es zeigte sich indessen, daß eine Behandlung der beiden in Frage stehenden Ketone in Alkalien eine Racemisierung nicht bewirkt:

1,3 g d-Conhydrinon (Drehwert $[\alpha]_D = -10{,}58°$) wurde in einer etwa $2^1/_2$-proc. Natriumalkoholatlösung 13 Stunden am Rückfluß gekocht. Die isolierte Base ergab $[\alpha]_D = -9{,}52$.

3 g eines teilweise racemisierten Methylconhydrinons (vgl. unten) ($[\alpha]_D = -3{,}23$) wurden in 100 ccm 10-proc. Natronlauge 24 Stunden lang am

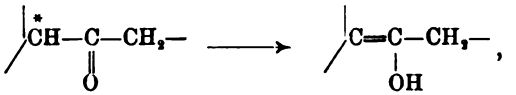
[1]) B. 52, 978 (1919).

Digitized by Google

Rückfluß gekocht. Danach zeigte die isolierte Base noch den Drehwert $[\alpha]_D = -2{,}98$.

Auch Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf 120° hat keinen nennenswerten Racemisierungseffekt gehabt.[1])

Somit läßt sich das d-Methylconhydrinon ganz erheblich schwieriger racemisieren als die aktiven Formen des Methylisopelletierins. Dies ist gewiß auffallend und kann auch zur Deutung einer stärkeren Beziehung zwischen N- und O-Gruppe im Methylconhydrinon herangezogen werden (vgl. die Ausführungen auf S. 109ff.), wenn man für die leichtere Racemisierbarkeit des Methylisopelletierins eine leichtere Enolisierung im Sinne der Angabe B. **52**, 978 (1919) annimmt. Wie im folgenden gezeigt wird, vollzieht sich die Enolisierung für das Conhydrinon und für das Methylconhydrinon nicht nach der Seite des asymmetrischen C-Atoms hin:



sondern nach der Methylengruppe, denn die O-Acetate haben die optische Aktivität nicht eingebüßt.

b) Versuche mit Essigsäureanhydrid. 4,7 g d-Conhydrinon in 5 ccm Benzol wurden mit 25 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Nach dem Abdunsten im Vakuum wurde der Rückstand vorsichtig unter Kühlung mit Sodalösung zerlegt und sofort in Äther aufgenommen. Siedep.$_{10}$ 96—97°, Ausbeute 3,9 g.

0,1808 g Subst.: 12,6 ccm N ($t = 16°$, $b = 754{,}1$).

$C_{10}H_{17}NO_2$ (183,14) Ber. N 7,65 Gef. N 8,08.

Die Base ist offenbar der Essigester des Enolates des d-Conhydrinons, wie aus der leichten Verseifbarkeit zu d-Conhydrinon hervorgeht.

5,8 g Acetat wurden in einer verdünnten Pottaschelösung bei Zimmertemperatur über Nacht geschüttelt. Die zurückgewonnene Base wurde als d-Conhydrinon identifiziert.

Siedep.$_9$ 84—85°. Schmelzpunkt des Pikrates 107—108°. $[\alpha]_D = -12{,}00$.

[1]) Nicht unerwähnt soll bleiben, daß wir hierbei gelegentlich eine Veränderung der Base beobachtet haben, indem das Reaktionsprodukt ein Pikrat vom Schmelzp. 265° zeigte. Diese Beobachtung haben wir nicht weiter verfolgt.

Digitized by Google

Eine Racemisierung ist also nicht eingetreten. Ebenso erfolglos war die Acetylierung des d-Methylconhydrinons für die Racemisierung. 10 g d-Methylconhydrinon in 5 ccm Benzol wurden mit 50 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Aufarbeitung wie oben. Siedep.$_9$ 96—97°. Ausbeute 6,4 g.

0,1904 g Subst.: 12,1 ccm N (t = 15°, b = 759,8).

$C_{11}H_{19}NO_2$ (197,16) Ber. N 7,11 Gef. N 7,45.

d_4^{20} = 0,9580.

Die Verseifung erfolgte durch 8-stündiges Schütteln mit reinem Wasser. Die Identifizierung der Base für d-Methylconhydrinon erfolgte durch Siedep.$_{11}$ 85—87°, d_4^{20} = 0,9350, Pikrat: Schmelzp. 86—87°, Analyse:

Ber. C 69,61 H 11,04
Gef. „ 69,19 „ 11,48

und schließlich durch Bestimmung der Molrefraktionen.

c) Racemisierung durch Lagern. Im Hinblick auf die Erfolglosigkeit der obigen Racemisierungsversuche sei mitgeteilt, daß beim Lagern der Basen bzw. ihrer Salze von uns Racemisierung beobachtet worden ist. Dies trifft besonders für das Pikrat des d-Methylconhydrinons zu, das sich im Laufe einiger Monate in das Pikrat der d,l-Base verwandelt:

Schmelzpunkt des Pikrates für d-Methylconhydrinon 86—87° →
„ „ „ „ d,l-Methylconhydrinon 107°.

Das Racemisierungsprodukt ist identisch mit dem Pikrat des von Hess und Munderloh[1]) synthetisch aufgebauten 1-(α-N-Methylpiperidyl)-propan-1-on (Mischprobe). Der früher angegebene Schmelzpunkt des Pikrates (105°) erhöhte sich nach dem Umkrystallisieren auf 106—107°. Das Pikrat wird durch Bromwasserstoffsäure zerlegt und das durch Eindunsten der wässerigen Lösung erhaltene Bromhydrat aus Aceton umkristallisiert. Schmelzp. 152—153°.

Auch mehrere Jahre liegende Präparate der freien Base von d-Methylconhydrinon hatten sich nahezu vollständig racemisiert. Das so erhaltene d,l-Methylconhydrinon war früher von Hess[2]) bei der Methylierung des Conhydrinons mit Dimethylsulfat und Alkali gewonnen worden. Wir haben aus dem racemischen Präparat mit Azoester nach der angegebenen Vor-

[1]) B. 52, 990 (1919).

[2]) B. 52, 982 (1919); der auf S. 984 angegebene Schmelzpunkt des Bromhydrates (138°) muß zu 152—153° berichtigt werden. Das etwas hygroskopische Präparat zeigt leicht einen zu niedrigen Schmelzpunkt. Dasselbe gilt für das synthetische Präparat.

Digitized by Google

schrift das d,l-Conhydrinon dargestellt. Auch dieses war früher bereits von Hess[1]) auf dem gleichen Wege erhalten worden, ohne daß allerdings das Präparat damals näher untersucht worden ist.

d,l-Conhydrinon.

Wir benutzen die Gelegenheit, Molrefraktion sowie die Beschreibung einiger Salze nachzuholen.

Siedep.$_{11}$ 90—92°, d_4^{20} = 0,9380, ber. für $C_8H_{15}N'''O''$ (M 141,13).

$t = 20°$	n_α	n_D	n_β	n_γ	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
ber.	—	—	—	—	40,36	40,55	41,04	41,43	0,69	1,08
gef.	1,45808	1,46065	1,47173	1,47254	40,97	41,26	42,11	42,17	1,14	1,20
				EM	+0,61	+0,71	+1,07	+0,74	+0,35	+0,12

Wie zu erwarten, sind diese Werte dieselben wie die des d-Conhydrinons.

Pikrat: Durch Einwirkung in alkoholischer Lösung gewonnen, aus heißem Alkohol umkrystallisierbar. Schmelzp. 107—108°, 0,1004 g Subst. v = 13,3 ccm N (t = 21°, b = 750 mm) über 33-proc. KOH abgelesen.

$C_{14}H_{18}N_4O_8$ (370,18) Ber. N 15,14 Gef. N 14,80.

Bromhydrat: Wird durch Eindunsten wäßriger bromwasserstoffsaurer Lösung der Base im Vakuumexsiccator über Natronkalk erhalten, erscheint aus Aceton in schönen Krystallen. Schmelzp. 151—152°.

0,008311 g Subst.: 0,007063 g AgBr (Mikroanalyse).

$C_8H_{16}NOBr$ (222,06) Ber. Br 35,99 Gef. Br. 36,16.

Jodmethylat: Wurde in der üblichen Weise in methylalkoholischer Lösung dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 118—119°. Das Präparat ist identisch mit dem bereits von Hess[2]) durch Einwirkung von CH_3J auf d,l-Methylconhydrinon erhaltenen (Mischprobe). Es ist ferner identisch mit dem synthetischen Jodmethylat aus 1-(α-N-Methylpiperidyl)-propan-1-on von Hess und Munderloh.[3])

Schließlich haben wir d,l-Conhydrinon synthetisch dargestellt. Nach der früher[4]) gegebenen Vorschrift für die aus Conhydrin bereitete Base haben wir 3,3 g 1-(α-N-Methylpiperidyl)-propan-1-on[5]) mit Azodicarbonsäurediäthylester zu 2,3 g 1-(α-Piperidyl)-propan-1-on demethyliert, das mit der Racembase aus

[1]) B. 52, 1630 (1919). [2]) B. 52, 986 (1919).

[3]) Herrn Dr. W. Corleis bin ich für eine Nacharbeitung dieser Synthese, sowie der wiederholten Identifizierung dankbar. Hess.

[4]) B. 52, 1620 (1919). [5]) B. 52, 989 (1919).

Digitized by Google

Conhydrin identisch ist. Bromhydrat Schmelzp. 151—152° (Mischprobe), Pikrat Schmelzp. 107—108°.

Zum Vergleich mit dem Verhalten des Isopelletierins, das sich leicht zu Dihydroisopelletierin mit Natriumamalgam reduzieren läßt, haben wir auch d,l-Conhydrinon mit Natriumamalgam in wäßriger Lösung unter den gleichen Bedingungen behandelt. Auffälligerweise erfolgt auf diesem Wege trotz wiederholter Einwirkung eine Reduktion nur sehr schwer. Jedenfalls ließ sich ein einheitliches Reduktionsprodukt nicht gewinnen.

d) Nachdem es im vorangehenden gelungen ist, Racemisierungsprodukte von den dem Conhydrin nahestehenden Abkömmlingen unmittelbar mit synthetischen Körpern einer eindeutigen Konstitution zu identifizieren, haben wir schließlich noch einen Versuch anzuführen, der unmittelbar von Conhydrin zu einem synthetisch dargestellten Piperidylpropan-1-ol (Engler und Bauer[1]), sowie Hess[2]) geführt hat.

Wir gehen zur Darstellung des racemischen Conhydrins von jenen Nitrosoprodukten aus, die wir weiter unten gelegentlich der Dehydrierung des Conhydrins und nachfolgenden Behandlung mit N_2O_3 erhalten haben (vgl. S. 124).

9 g der nach der Behandlung mit N_2O_3 erhaltenen hochsiedenden Fraktion, die durch die Liebermann-Reaktion als Nitrosokörper gekennzeichnet ist, vom Siedep. 130—166°, $[\alpha]_D = +1{,}30°$, wurde zur Entnitrosierung in 150 ccm einer etwa 15-proc. Salzsäure mit 15 g Zinkgranalien 15 Stunden bei Zimmertemperatur unter öfterem Schütteln stehen gelassen. Das nitrosofreie Reaktionsprodukt wurde in der üblichen Weise isoliert und zeigte einen durchaus uneinheitlichen $Siedep._{11}$: 105 bis 150°. Ausbeute: 3,7 g. Das Präparat war gegen saure Kaliumpermanganatlösung sehr empfindlich und besteht vermutlich aus einem Gemisch verschiedener Hydropyridine. Um diese zu hydrieren, haben wir das Präparat nach Ladenburg mit Natrium in Äthylalkohol behandelt. In der üblichen Weise aufgearbeitet 1,3 g Reduktionsprodukt, das bald zum größten Teil krystallinisch erstarrte, und aus dem 1 g aus Petroläther gut umkrystallisierbarer Base vom Schmelzp. 69—70° isoliert wurde. Das Präparat ist gegen saure Kaliumpermanganatlösung beständig, ist optisch-inaktiv und hat die Zusammensetzung des Conhydrins.

[1]) B. **26**, 2877 (1893); B. **27**, 1775 (1894).
[2]) B. **53**, 137 (1920).

Digitized by Google

0,1208 g Subst.: 0,2960 g CO_2, 0,1278 g H_2O.

$C_8H_{17}NO$ (143,15)	Ber. C 67,06	H 11,97
	Gef. „ 66,83	„ 11,79.

Die Substanz ist identisch mit einer der bereits von Engler und Bauer[1]) synthetisch hergestellten Formen des 1-α-Piperidyläthylalkins, die Hess[2]) und Mitarbeiter die β-Form genannt haben. Zur Vervollständigung der Identifizierung haben wir die Base nach der früher angegebenen Vorschrift mit Formaldehyd und Ameisensäure methyliert und das Methylierungsprodukt durch das Pikrat identifiziert. Schmelzp. 134 bis 135°. Mischprobe mit dem von Hess dargestellten Pikrat des β-d,l-Methylpiperidyl-propan-1-ol (β-d,l-Methylconhydrin).

0,0458 g Subst.: 0,1150 g CO_2, 0,0503 g H_2O.

$C_9H_{19}NO$ (157,16)	Ber. C 68,72	N 12,19
	Gef. „ 68,48	„ 12,29.

Während sich also Racemisierungsversuche unmittelbar z. B. durch warme Alkalien selbst bei recht hoher Temperatur nicht durchführen lassen, gelingt dieses leicht, wenn irgendein chemischer Eingriff am aktiven Molekül erfolgt. Und zwar racemisiert sich dann auch das asymmetrische C-Atom, das durch den chemischen Eingriff nicht selbst unmittelbar betroffen wird.

Dehydrierungsversuche am Conhydrin und d,l-Conhydrinon.

Die Dehydrierung dieser Basen wurde mit Platin und Palladium vorgenommen. Bezüglich der Vorschrift haben wir uns eng an die Angabe von Zelinsky[3]) gehalten.

Wir benutzten ein 120 cm langes Verbrennungsrohr, das 40—50 cm mit der Katalysatorschicht (bestehend aus 15 g Asbest mit 6 g Platin bzw. 6 g Palladium) beschickt war; die zu dehydrierende Base haben wir nicht wie Zelinsky zutropfen lassen, sondern in dem Rohrraum vor der Katalysatorschicht in mehreren Porzellanschiffchen eingebracht. Wir erhitzen im üblichen Verbrennungsofen und messen die Rohrtemperatur durch unmittelbares Aufsetzen eines Thermometers in einer Asbesthülse. Vor der Reaktion wird die Luft durch Wasserstoff verdrängt, während der Reaktion wird kein Gas nachgeführt, sondern erst nach Beendigung der Dehydrierung, d. h. wenn kein Wasserstoffgas mehr aus dem Rohr entweicht (Gaso-

[1]) B. 24, 2530 (1892). [2]) B. 53, 137 (1920).
[3]) B. 56, 1251 (1923).

Digitized by Google

meter) werden die letzten Anteile der Dehydrierungsprodukte aus dem Rohr durch langsames Nachleiten von Stickstoff entfernt. Die Reaktionsprodukte werden am Ende des Rohres unmittelbar in einer Saugflasche gesammelt, aus der der Wasserstoff in ein Gasometer eintritt. Die optimale Reaktionstemperatur beträgt 240—250°, auf die der Katalysator angeheizt wird, bevor die Dämpfe der Base darübergeleitet werden. Übrigens beginnt die Dehydrierung auch schon bei einer Temperatur von 190—200°. Wir regulieren die Reaktionsdauer nach der Wasserstoffentbindung, d. h. um 5 g vorgelegtes Conhydrin zu vergasen und zu dehydrieren benötigen wir zweckmäßig $1^1/_2$—2 Stunden. Es lassen sich so bequem 30 g Conhydrin hintereinander in Portionen von 5 g über dieselbe Katalysatorschicht leiten. Da das Dehydrierungsprodukt nach dem einmaligen Durchleiten noch unangegriffene Anteile von Conhydrin enthält, wird das Reaktionsprodukt unter den gleichen Umständen noch einmal über den Katalysator geführt. Mehrmals das Reaktionsprodukt über den Katalysator wegen einer vollständigeren Dehydrierung zu leiten, hat keinen Zweck, weil bereits nach dem zweiten- bzw. drittenmal eine Änderung der Dichte und der Brechungsindices nicht mehr erfolgt.

Das Reaktionsprodukt ist ein nur schwach gelblich gefärbtes Öl, das saure Kaliumpermanganatlösung momentan entfärbt und etwa zwischen 85 und 115°/12—14 mm, siedet.

Versuche mit Platin. Auffälligerweise ist die Elementarzusammensetzung des Reaktionsproduktes recht konstant. Geringe Mengen eines leichter flüchtigen Vorlaufes bleiben hierbei unberücksichtigt. Die Werte liegen in engen Grenzen um die für die Zusammensetzung $C_8H_{11}NO$, das ist für 1-α-Pyridylpropan-1-ol bzw. des entsprechenden Tetrahydropyridylketons, berechneten.

Ber. C 70,02 H 8,09 N 10,22.

9 verschiedene Rohpräparate des obigen Siedeintervalles zeigten die Werte:

Gef.	C 70,12	70,37	70,27	70,01	70,07	70,48	70,42	
	H 8,08	8,48	8,52	8,30	8,21	8,08	8,20	8,11
	N 10,30	10,29.						

Die Ausbeute des Rohöles beträgt etwa 70 Proc., berechnet für $C_8H_{11}NO$. Die konstante Zusammensetzung des rohen Reaktionsproduktes deutet bereits darauf hin, daß eine Veränderung des Kohlenstoffskelettes während der Reaktion wahrscheinlich nicht eingetreten ist. Die Empfindlichkeit des Reaktionsproduktes gegen Kaliumpermanganat zeigt an, daß nur teilweise dehydrierte Piperidinabkömmlinge des Conhydrins mit entstanden sind. Da diese für die zu behandelnde Frage ein

Digitized by Google

unmittelbares Interesse nicht haben, haben wir zu ihrer Umwandlung in Pyridinabkömmlinge das Reaktionsgemisch vor der endgültigen Trennung in seine Komponenten der Einwirkung von N_2O_3 in alkoholischer Lösung ausgesetzt.

10 g Rohprodukt werden in 12 ccm absolutem Alkohol 3 Stunden unter anfänglicher Eiskühlung unter Durchleiten von N_2O_3-Gas während 3 Stunden behandelt. Hierbei verfärbt sich die Lösung tief braun. Sie wird im Vakuum eingedunstet, der Rückstand mit Alkali aufgenommen, die Basen mit Äther ausgeschüttelt. Die Destillation des Ätherrückstandes ergab jetzt eine Fraktionierungsmöglichkeit, indem ein niedriger siedender Anteil nach einmaliger Destillation bereits abtrennbar wurde, der saure Kaliumpermanganatlösung nicht mehr reduzierte.

Siedep.$_{10}$ = 86—110°, 5,1 g. Eine höher siedende Fraktion zeigte Siedep.$_{10}$ = 138—156°, 2,6 g.

Diese Fraktion besteht, wie die Liebermannsche Reaktion zeigt, aus Nitrosoverbindungen, aus denen wir ohne Schwierigkeit durch Entnitrosierung mit verdünnter Salzsäure und Zink, sowie nachfolgende Reduktion mit Natrium und Alkohol racemisiertes Conhydrin gewonnen haben (vgl. S. 121), wodurch bewiesen ist, daß auch dieser Anteil der Dehydrierungsprodukte eine Veränderung des Kohlenstoffgerüstes während der Dehydrierung nicht erlitten hat. Wir haben übrigens festgestellt, daß Conhydrin selbst unter den angegebenen Verhältnissen von N_2O_3 nicht verändert wird.

Den niedrig siedenden Anteil haben wir noch einmal wie oben mit N_2O_3 behandelt, wobei zu beobachten war, daß während der Einleitung von N_2O_3 bereits das schön krystallisierte Nitrat des 1-(*α*-Pyridyl)-propan-1-on sich abschied. Die wie oben erfolgte Aufarbeitung ergab etwa 3 g eines Basengemisches, das neben 1-(*α*-Pyridyl)-propan-1-on noch den zugehörigen Alkohol 1-(*α*-Pyridyl)-propan-1-ol enthielt. Die Trennung beider erfolgte über die Nitrate.

1-(α-Pyridyl)-propan-1-on.

Nitrat. 5 g Basengemisch werden in alkoholischer Lösung mit 25-proc. Salpetersäure neutralisiert. Nach dem Eindunsten der Lösung im Vakuum setzte bald Krystallisation ein, die sich im Exsiccator über Natronkalk und Schwefelsäure in einigen Tagen vermehrte. Durch Verreiben mit

Digitized by Google

Alkohol wurden insgesamt nach und nach etwa 2,2—2,5 g der schönen Nitratkrystalle des 1-(α-Pyridyl)-propan-1-ons vom Schmelzp. 105—106° gewonnen, die, aus Alkohol, u. d. M. in blättrigen Nadeln erschienen.

0,1610 g Subst.: 18,7 ccm N (16°, 772 mm).

$C_8H_{10}N_2O_4$ (198,10) ber. 14,14, gef. 13,79.

Zur Abscheidung der Base wurde das Nitrat mit Alkali aufgenommen und ausgeäthert.

0,1186 g Subst.: 0,3096 g CO_2, 0,0696 g H_2O.

C_8H_9NO (135,08) Ber. C 71,07 H 6,72
Gef. „ 71,20 „ 6,57

Siedep.$_{10}$ = 91—92°. $d_4^{19°}$ = 1,0530. — Ber. für $C_8H_9N'''O''\sqcap_3$ (M = 135,08).

$t = 20°$	n_α	n_D	n_β	n_γ	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
ber. . .	—	—	—	—	39,19	39,49	40,20	40,77	1,01	1,58
gef. . .	1,50802	1,51266	1,52529	1,53526	38,24	38,53	39,33	39,95	1,09	1,71
				EM	−0,95	−0,87	−0,96	−0,82	+0,08	+0,13

Pikrat. Hergestellt in Alkohol und läßt sich daraus umkrystallisieren. Schmelzp. 125° Zum Vergleich wurde nach der Vorschrift von Pinner[1]) das 1-(α-Pyridyl)propan-1-on dargestellt und folgende noch fehlende Bestimmungen ausgeführt.

Siedep.$_8$ = 89°. — $d_4^{19°}$ = 1,0535. — Ber. für $C_8H_9N'''O''\sqcap_3$ (135,08).

$t = 16{,}3°$	n_α	n_D	n_β	n_γ	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
ber. . .	—	—	—	—	39,19	39,49	40,20	40,77	1,01	1,58
gef. . .	1,51163	1,51662	1,52912	1,53980	38,33	38,64	39,42	40,09	1,09	1,76
				EM	−0,86	−0,85	−0,83	−0,76	+0,08	+0,18

Nitrat. Hergestellt wie oben. Schmelzp. 105—106° (Mischprobe mit dem aus Conhydrin gewonnenen).

Pikrat. Hergestellt wie oben. Schmelzp. 125° (Mischprobe).

0,1074 g Subst.: 14,6 ccm N_2 (17°, 762,2 mm).

$C_{14}H_{12}N_4O_8$ (364,13) ber. N 15,39, gef. N 15,74.

Hieraus geht hervor, daß die durch Dehydrierung aus Conhydrin gewonnene Base von der Zusammensetzung C_8H_9NO mit synthetischem 1-(α-Pyridyl)-propan-1-on identisch ist.

[1]) B. **34**, 4234 (1901).

Digitized by Google

Wir haben versucht, 1-(α-Pyridyl)-propan-1-on mittels Hydrazins zum 1-(α-Pyridyl)-propan (Conyrin) zu reduzieren. Auffallenderweise erfolgt aber hier nur Reduktion zu dem 1-α-Pyridylpropan-1-ol (vgl. unten). Die Einwirkung von Hydrazin ist also hier ähnlich verlaufen wie im vorerwähnten Falle beim Methylconhydrinon.

1,5 g Ketonbase wurden mit 3 g Hydrazinhydrat in 5 ccm Alkohol 3½ Stunden am Rückfluß gekocht. Das Reduktionsprodukt wurde durch das Pikrat (Schmelzp. 95—96°, Mischprobe) identifiziert.

Es sei noch hervorgehoben, daß 1-(α-Pyridyl)-propan-1-on auch bereits vor der Behandlung des Dehydrierungsgemisches mit N_2O_3 in diesem, wenn auch nicht mit gleicher Ausbeute isolierbar, vorliegt, wie wir durch die unmittelbare Bildung des Nitrates aus dem Reaktionsrohöl nachgewiesen haben.

1-(α-Pyridyl)-propan-1-ol.

Aus dem auf S. 124 angeführten Gemisch der beiden Pyridinbasen haben wir diesen Alkohol in folgender Weise abgetrennt und identifiziert. Nachdem der größte Teil des 1-(α-Pyridyl)-propan-1-ons in Form des Nitrates abgetrennt war, haben wir den Mutterlaugenrückstand mit Alkali zerlegt und die erhaltene Base in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Pikrinsäure in das Pikrat übergeführt. Da dieses schwerer löslich ist als das Pikrat des zugehörigen Ketons, ist es sofort rein zu erhalten. Schmelzp. 94—95°. Das Pikrat wird mit Salzsäure zerlegt. 3 g Pikrat werden mit konz. Salzsäure in der Kälte übergossen, von abgeschiedener Pikrinsäure abfiltriert und dem Filtrat durch Natronlauge mit Äther die Base entzogen. $Siedep._{13} = 112—113°$. — $d_4^{20} = 1{,}0501$.

Zum Vergleich haben wir das 1-(α-Pyridyl)-propan-1-ol bereitet. Engler und Bauer geben an, daß 1-(α-Pyridyl)-propan-1-on bei der 24-stündigen Behandlung mit Zinkstaub in Alkohol zum entsprechenden Alkohol reduziert werde. Dieses konnten wir nicht bestätigen; wir erhielten nach solcher Behandlung unverändertes Keton zurück. Erst als wir der Reaktionslösung einen Tropfen verdünnter Sublimatlösung zusetzten, trat eine quantitative Reduktion zum Alkohol ein.

$Siedep._{14} = 117—119°$.

Digitized by Google

0,1284 g Subst.: 0,3281 g CO_2, 0,0947 g H_2O.

$C_8H_{11}NO$ (137,10) Ber. C 70,02 H 8,09
Gef. „ 69,69 „ 8,25

d_4^{20} = 1,0507. — Ber. für $C_8H_{11}N'''O'''_3$ (137,10).

t=20°	n_α	n_D	n_β	n_γ	M_α	M_D	M_β	M_γ	M_β-M_α	M_γ-M_α
ber. . .	—	—	—	—	40,71	41,01	41,71	42,29	1,00	1,56
gef. . .	1,51506	1,51974	1,53187	1,53962	39,35	39,65	40,43	40,91	1,08	1,56
				EM	−1,36	−1,36	−1,28	−1,38	+0,08	±0

Pikrat. Dargestellt wie oben. Schmelzp. 94—95° (Mischprobe).
0,1664 g Subst.: 15,9 ccm N (19°, 752 mm).

$C_{14}H_{14}N_4O_8$ (366,14) ber. 15,30, gef. 15,46.

Hierdurch ist bewiesen, daß die bei der Dehydrierung des Conhydrins erhaltene Base $C_8H_{11}NO$ mit dem synthetisch aufgebauten 1-(α-Pyridyl)-propan-1-ol identisch ist. Es sei bemerkt, daß während der Dehydrierungsreaktion am asymmetrischen Kohlenstoffatom der Seitenkette Racemisierung eingetreten ist, denn die in Frage stehende Base ist optisch inaktiv. Auch hier gilt das auf S. 122 über Racemisierung Gesagte.

Engler und Bauer erwähnen, daß ihr Präparat beim Stehen an der Luft sich stark bräunt und in das Keton dabei übergeht. Auch diese Reaktion können wir nicht bestätigen, indem unser Präparat an der Luft beständig ist.

Versuche mit Palladium. Hier zeigt sich, daß die Ausbeute an den beiden Dehydrierungsprodukten nicht unwesentlich günstiger wird als im Falle der Anwendung von Platin. Aus 10 g Conhydrin werden in der oben angegebenen Weise mit Palladiumasbest als Katalysator 7,2 g Rohprodukt gewonnen, das nach der Behandlung mit N_2O_3 5,5 g einer Pyridinderivatfraktion gibt, die gegen saure Kaliumpermanganatlösung beständig ist.[1]) Aus dieser Fraktion scheiden wir etwa 0,8 g reines Nitrat des 1-(α-Pyridyl)-propan-1-on ab, während der Rest fast ausschließlich aus 1-(α-Pyridyl)-propan-1-ol besteht.

Auch aus der Menge des entweichenden Wasserstoffgases folgt eine energischere Dehydrierungsfähigkeit unseres Palladium-

[1]) Bereits vor der Behandlung mit N_2O_3 ließ sich durch Destillation schon ein großer Anteil abtrennen, der gegen saure Kaliumpermanganatlösung unempfindlich war.

Digitized by Google

katalysators als die des Platinkatalysators; während bei den Versuchen mit Platin höchstens $^1/_3$ der Menge des Wasserstoffs im Gasometer aufgefangen wird, die einer vollkommenen Dehydrierung des angewandten Conhydrins entspricht, steigt diese Menge bei Anwendung von Palladium auf das Doppelte bis Dreifache.

Im Vergleich mit den unten beschriebenen Versuchen am Isopelletierin sei hervorgehoben, daß Dehydrierungsversuche am d,l-Conhydrinon keinen praktischen Dehydrierungserfolg ergeben haben, hier wurde nur unverändertes d,l-Conhydrinon (aus 8,3 g d,l-Conhydrinon nach zweimaliger Dehydrierung und zweimaliger Behandlung mit N_2O_3 fast 5 g) zurückgewonnen.

Dehydrierungsversuche am Dihydro-isopelletierin und Isopelletierin.

Zur Darstellung des Isopelletierins sind wir bezüglich der Abtrennung vom Pelletierin den Angaben von Hess und Mitarbeitern[1]) gefolgt; bezüglich der Abtrennung vom Pseudopelletierin haben wir die Trennung über die Bromhydrate der früher angegebenen Trennung durch fraktionierte Destillation bevorzugt. 100 g Rohbase, wie sie durch Extraktion von Wurzelrinde anfällt, wurden nach Aufnahme in 150 ccm Alkohol mit Bromwasserstoff neutralisiert und diese Lösung im Vakuum eingedunstet. Aus dem sirupösen Rückstand scheidet sich beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk im Verlaufe von 2 Tagen fast die gesamte Menge des bromwasserstoffsauren Salzes des Pseudopelletierins krystallinisch ab. Durch Verreiben mit absolutem Alkohol gelingt es leicht, die leichtlöslichen Bromhydrate der andern Alkaloide von den Krystallen abzutrennen. Durch Nachwaschen der Krystallmasse mit absolutem Alkohol gewinnt man das Bromhydrat des Pseudopelletierins sofort analysenrein. Der Rückstand der vereinigten alkoholischen Lösung scheidet nach dem Eindunsten im Vakuum nur noch eine geringe Menge des unlöslichen Bromhydrates aus, die ebenso abgetrennt wird. In der Mutterlauge befindet sich im wesentlichen Methylisopelletierinbromhydrat und Pelletierinbromhydrat (Isopelletierinbromhydrat), die zwar auch im Verlaufe einiger Zeit aus dem rückständigen Sirup auskrystallisieren, deren vollständige[2]) Trennung aber auf diesem Wege nicht möglich war. Wir haben sie daher in der früher angegebenen Weise[3]) nach Umwandlung des Pelletierins in das hochsiedende Äthylurethan durch fraktionierte Destillation getrennt.

Sollten sich noch Anteile Pseudopelletierin während der Fraktionierung zu erkennen geben, so entfernt man diese durch Umwandlung der entsprechenden Mischfraktionen in die Pikrate. Durch fraktionierte Kristallisation aus 96 proc. Alkohol läßt sich das schwer lösliche Pikrat des Pseudo-

[1]) B. **50**, 380, 1386 (1917); **52**, 1005 (1919).
[2]) Vgl. Hess, B. **52**, 1006 (1919). [3]) B. **50**, 1395 (1917).

Digitized by Google

pelletierins (Schmelzp. 254° u. Z.) gut vom leichter löslichen Pikrat des Methylisopelletierins (Schmelzp. 153—154°) abtrennen, während die Urethane in der Restlauge verbleiben. Durch zweckentsprechende Wiederholung der Fraktionierung gewinnt man nach der Regenerierung der Base mit 18 proc. Salzsäure usw. auch aus Mischfraktionen noch reines Methylisopelletierin.

Zum Schluß fügen wir wieder eine Zusammenstellung der Ausbeuten an, die wir jeweils bei der Aufarbeitung des uns von der Firma Merck freundlichst zur Verfügung gestellten Rohalkaloidgemisches gewonnen haben. Es wurden erhalten aus je 100 kg Rindenmaterial[1]):

28 g Pelletierin-äthylurethan[2]) = 18,5 g Pelletierin;
64 g Pseudopelletierinbromhydrat = 45 g Pseudopelletierin;
19,4 g Methylisopelletierin.

Eine andere Sendung Rohmaterial, das ebenfalls aus 100 kg Rindenmaterial erhalten worden war, gab folgende Ausbeuten:

56,5 g Pelletierinäthylurethan[2]) = 37.4 g Pelletierin;
26 g Pseudopelletierinbromhydrat = 19 g Pseudopelletierin;
25 g Methylisopelletierin.

Aus diesen und den früher[3]) mitgeteilten Versuchen ergibt sich nicht nur ein Schwanken des Gesamtalkaloidgehaltes im Pflanzenmaterial, sondern auch ein wechselndes Mengenverhältnis der Komponeten.

Methylisopelletierin.

Für das Methylisopelletierin holen wir noch folgende Daten nach:

$Siedep_{10} = 91{,}5°$. $d_4^{19} = 0{,}9488$. — Ber. $C_9H_{17}N'''O''$ (155,15).

$t=20°$	n_α	n_D	n_β	n_γ	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\beta-M_\alpha$	$M_\gamma-M_\alpha$
ber. . .	—	—	—	—	45,28	45,50	46,08	46,54	0,81	1,26
gef. . .	1,46454	1,46632	1,47852	1,47993	45,18	45,33	46,34	46,46	1,16	1,28
				EM	−0,10	−0,17	+0,26	−0,10	+0,35	+0,02

Wir haben die Gelegenheit benutzt, die früher behandelte Frage über die optische Aktivität unserer Base nochmals nachzuprüfen und für das neue Präparat einen sehr geringen Drehwert beobachtet.

---

[1]) Alle Präparate waren analysenrein.

[2]) Etwa vorhandene Mengen Isopelletierin haben wir hieraus noch nicht abgetrennt.

[3]) B. 52, 1012 (1919).

Digitized by Google

Base ohne Verdünnungsmittel: $[\alpha]_D^{18,5} = +0{,}22$, in Wasser [$c = 2{,}075$] kein Drehwert zu erkennen. Sulfat in Wasser auf Base bezogen [$c = 10{,}072$]. Es ließ sich eben ein positiver Drehwert der Lösung erkennen.

Im Gegensatz zu den früheren von uns untersuchten Präparaten[1]) zeigt also das neue Präparat einen kleinen Drehwert. Dieser ist indessen so gering, daß er mit dem hohen Drehwert der Tanretschen Präparate[2]) nicht verglichen werden kann. Immerhin deutet der Befund darauf hin, daß auch in unseren Präparaten aktive Formen vorkommen und daß die leichte Racemisierbarkeit dieser, die wir früher nachgewiesen haben[3]), möglicherweise die Ursache für das untersuchte praktisch optisch inaktive Pflanzenmaterial gewesen ist.

Isopelletierin.

Die Entmethylierung des Methylisopelletierins zum Isopelletierin wurde nach der von Hess gegebenen Vorschrift[4]) durchgeführt. Die Ausbeuten wurden manchmal etwas geringer gefunden als früher angegeben ist, nämlich aus 19 g Methylisopelletierin 10,4 g Isopelletierin. Aus uns nicht erkennbaren Gründen schwankt die Ausbeute bei verschiedenen Ansätzen. Wir holen folgende Daten nach:

Siedep.$_{10}$ = 95—97°. — $d_4^{20} = 0{,}9589$. — Ber. für $C_8H_{15}N''O''$ (141,13).

$t = 21{,}8°$	n_α	n_D	n_β	n_γ	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
ber. . .	—	—	—	—	40,36	40,55	41,04	41,43	0,69	1,08
gef. . .	1,46523	1,46789	1,47902	1,48023	40,78	40,98	41,81	41,90	1,03	1,12
				EM	+0,42	+0,43	+0,77	+0,46	+0,34	+0,04

Dihydro-isopelletierin.

Da wir der Dehydrierung nicht nur das Isopelletierin, sondern auch in vollkommener Analogie zum Conhydrin das

[1]) Wir halten es für möglich, daß auch die damaligen Präparate sehr schwach optisch aktiv gewesen sind. Der verschwindende Drehwert wäre uns dann deshalb entgangen, weil wir nicht die Base als solche, sondern mit Lösungsmitteln polarisiert haben.

[2]) Vgl. Hess u. Eichel, B. 50, 380 (1917).

[3]) Hess u. Eichel, B. 51, 741 (1918).

[4]) B. 52, 1000 (1919).

Digitized by Google

Dihydroisopelletierin aussetzen mußten, haben wir es in ähnlicher Weise hydriert, wie es von Hess[1]) für das Methylisopelletierin durchgeführt worden ist.

11,6 g Isopelletierin werden in 100 ccm Wasser mit 620 g $2^1/_2$-procentigem Natriumamalgam 3 Tage bei Zimmertemperatur unter öfterem Umschütteln sich überlassen. Während der zunehmenden Alkalität scheidet sich nach und nach Base ab, was wir nicht berücksichtigt haben. Im Gegensatz zum Conhydrinon verläuft die Reduktion hier glatt. Entsprechend der Theorie tritt das Reduktionsprodukt in zwei verschiedenen Racemformen auf, die bereits bei der Destillation auffallen.

Siedep.$_{12}$: 110—115°; Siedep.$_{12}$: 115—124°.
Gesamtausbeute: 8,7 g = 80 Proc. der Theorie.

Wir haben eine saubere Trennung der diastereomeren Form nicht durchgeführt, sondern sie zusammen der unten beschriebenen Dehydrierungsreaktion unterworfen.

Analyse vom Mischpräparat:
0,1042 g Subst.: 0,2563 g CO_2, 0,1121 g H_2O.

$C_8H_{17}NO$ (143,15)	Ber. C 67,06	H 11,97
	Gef. „ 67,09	„ 12,04.

Wir haben die Dehydrierung am Isopelletierin in dreifacher Weise vorgenommen. 1. Dehydrierung von Dihydroisopelletierin mit Platinasbest; 2. Dehydrierung von Dihydroisopelletierin mit Palladiumasbest; 3. Dehydrierung von Isopelletierin mit Platinasbest.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Dehydrierung für diese Körper schwieriger erfolgt und daß, im Falle sie erfolgt, ein weiter gehender Eingriff zu beobachten ist als am Conhydrin, indem neben der Bildung von Dehydrierungsprodukten, die mit denen des Conhydrins identisch sind, ein Angriff auf die Seitenkette erfolgt. Die Versuchsanordnung ist die oben beschriebene.

1. 5 g Dihydroisopelletierin ergaben nach der Dehydrierung mit Platinasbest unter den beim Conhydrin angegebenen Bedingungen 1,8 g Rohöl, das nach einmaliger Behandlung mit N_2O_3 1,2 g einer Fraktion vom Siedep.$_{11}$ 83—107° gab, in der nur geringfügige Mengen von Pyridinkörpern vorhanden waren,

[1]) B, 53, 134 (1920).

Digitized by Google

während der größte Teil Ausgangsmaterial war. Dieses wurde durch Oxydation der Fraktion mit Chromsäure und Eisessig nachgewiesen: 1,2 g der Fraktion wurden in 50 ccm Eisessig mit 0,8 g Chromsäure in 5 ccm 20-procentiger Essigsäure in der üblichen Weise oxydiert. Die Aufarbeitung ergab 0,7 g vom Siedep.$_{11}$ 103—106°, das durch das Pikrat Schmelzp. 154° (Mischprobe) identifiziert wurde.

2. 8 g Dihydroisopelletierin wurden mit Palladiumasbest dehydriert. Die Wasserstoffentwicklung war erheblich stärker wie im vorangehenden Falle (70 Proc. der für eine Dehydrierung bis zum Pyridylketon berechneten Menge aufgefangen). Ausbeute des Rohöles 5—6 g. Diese ergaben nach der Einwirkung von N_2O_3 1,8 g einer Fraktion vom Siedep.$_{12}$ 50—63°. Das Präparat war gegen saure Kaliumpermanganatlösung beständig. Die Fraktion enthält in der Hauptsache α-Picolin und α-Propylpyridin (Conyrin), die Trennung gelingt über die Pikrate; das Pikrat des α-Picolins ist in Alkohol unlöslich, während das Pikrat des α-Propylpyridins leicht löslich ist.

α-Picolin. Die Identifizierung erfolgte durch das Pikrat[1]) Schmelzp. 163° (Mischprobe) und durch das Quecksilberdoppelsalz.[2]) Schmelzp. 153° (Mischprobe).

α-Propylpyridin. Die Base wurde aus dem Pikrat mit Salzsäure wie üblich abgeschieden. Siedep.$_{11}$ 60°.

0,1094 g Subst.: 0,3178 g CO_2, 0,0889 g H_2O.

$C_8H_{11}N$ (121,10)	Ber. C 79,27	H 9,16
	Gef. „ 79,23	„ 9,09.

0,1043 g Subst.: 10,6 ccm N (t = 18°, b = 754 mm).

$C_8H_{11}N$ (121,10) Ber. N 11,57 Gef. N 11,59.

Pikrat: Schmelzp. 64°.

Platinsalz, Schmelzp. 172°, einheitlich vor nachfolgender Zersetzung. Lellmann und Müller[3]) geben für das Platinsalz des Conyrins denselben Schmelzp. an. Leider war uns eine Mischprobe zu nehmen nicht möglich.

3. 10 g Isopelletierin wurden mit Platinasbest genau wie oben angegeben dehydriert. Die aufgefangene Menge an Wasserstoff war geringer als im Falle des Palladiumkatalysators, sie betrug auch nur einen Bruchteil von der beim Conhydrin beobachteten. Ausbeute an Rohöl 5 g. Nach der Behandlung

[1]) Ladenburg u. Lange, A. 247, 7 (1888). [2]) A. 247, 6 (1888).
[3]) B. 23, 684 (1890).

Digitized by Google

mit N_2O_3 wurde 1,0 g einer Fraktion vom Siedep.$_{12}$ 93—96° erhalten. Das Öl war gegen saure Kaliumpermanganatlösung beständig. Es enthielt neben Anteilen unveränderten Isopelletierins 1-(α-Pyridyl)-äthylketon. Die Abtrennung erfolgte über das Nitrat. Nach Neutralisieren des Präparates mit Salpetersäure in der oben angegebenen Weise schied der erhaltene Sirup nach dem Verreiben mit wenig Äther–Alkohol im Verlaufe weniger Tage die charakteristischen Krystalle des Nitrates des Pyridinketons ab, die mit kaltem Alkohol vom anhaftenden Sirup abgetrennt wurden. Schmelzp. 105—106°. Die Mutterlauge wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet und die erhaltene Base, Siedep.$_{12}$ 92—93° durch Analyse und Pikrat, Schmelzp. 152° (Mischprobe) als unverändertes Isopelletierin identifiziert.

Ein auffallender Unterschied zwischen den hier angegebenen Versuchen am Isopelletierin bzw. Dihydro-isopelletierin und den Versuchen am Conhydrin besteht darin, daß wir bei den Dehydrierungsversuchen am Isopelletierin nach der Nitrosierung eine Nitrosoverbindung enthaltende, höher siedende Fraktion nicht beobachtet haben, woraus man den Schluß ziehen kann, daß das Conhydrin bei der Dehydrierung zur Bildung partiell dehydrierter Piperidine neigt, während das Isopelletierin bzw. Dihydroisopelletierin, wenn es dehydriert wird, entweder unter starker Veränderung der Seitenkette in α-Picolin und Conyrin sich umwandelt, oder in geringerer Ausbeute als das Conhydrin das 1-(α-Pyridyl)-propan-1-on gibt.

Zur Erleichterung der Übersicht über die isomeren Reihen der Pelletierin-Alkaloide und des Conhydrins mit seinen Abwandlungsprodukten sowie der mit diesen identischen synthetischen Basen geben wir schließlich umstehende Zusammenstellung[1]) vergleichbarer Eigenschaften. Die durch Fettdruck hervorgehobenen Racemformen sind synthetisch dargestellt worden.

Nachtrag von K. Hess.

Ich benutze die Gelegenheit, um zur Frage des Vorkommens der optisch aktiven Formen der von meinen Mitarbeitern und mir untersuchten Racembasen aus Punica granatum eine schon

[1]) Vgl. auch die Zusammenstellung in B. 50, 1406 (1919). Die Überschriften der beiden letzten Vertikalkolonnen müssen in dieser Zusammenstellung vertauscht werden.

Digitized by Google

	Sdp. oder Smp.	Pikrat	Brom-hydrat	Chlor-hydrat	Jod-methylat	Pikrat des Oxims
1. Conhydrin (+)	Smp. 120,6°	106°	—	—	—	—
2. d,l-Conhydrin	„ 69—70°	—	—	—	—	—
3. 1-(α-Piperidyl)-propan-1-ol (α-Form)	„ 98—99°	—	—	—	—	—
4. „ (β-Form)	„ 69—70°[1])	—	—	—	—	—
5. d-(-)Methylconhydrin	$Sdp._9$ 86—87°	—	—	—	—	—
6. d,l-Methylconhydrin	$Sdp._{11}$ 95—96°	134—135°	—	—	—	—
7. 1-α-(N-Methylpiperidyl)-propan-1-ol (α-Form)	$Sdp._{16}$ 97—99°	79—80°	—	—	178—179°	—
8. „ (β-Form)	$Sdp._{15}$ 91—101°[2])	133—134°	—	—	174°	—
9. d-(-)Conhydrinon	$Sdp._{10}$ 86—87°	107—108°	146°	—	s. Nr. 12	—
10. d,l-Conhydrinon	$Sdp._{11}$ 90—92°	107—108°	151—152°	—	„ „ 13	—
11. 1-(α-Piperidyl)-propan-1-on	$Sdp._{10}$ 83—86°	107—108°	151—152°	—	—	—
12. d-(-)Methylconhydrinon	$Sdp._8$ 80—81°	86—87°	152—153°	—	112°	152°
13. d,l-Methylconhydrinon	$Sdp._{15}$ 95°	107°	152—153°	124°	117—119°	118°
14. 1-(α-N-Methylpiperidyl)-propan-1-on	$Sdp._{12}$ 88—89°	107°[3])	152—153°	124°	117—119°	—
15. Dihydroisopelletierin (α- u. β-Form wurden nicht getrennt)	$Sdp._{12}$ 110—124°	—	—	—	—	—
16. Dihydromethylisopelletierin α-Form	$Sdp._{15}$ 101—106°	ölig	—	—	176°	—
17. „ β-Form	$Sdp._{15}$ 115—120°	123—124°	—	—	176—177°	—
18. Isopelletierin	$Sdp._{10}$ 95°	154°	149°	137—138°	s. Nr. 19	—
19. Methylisopelletierin[5])	$Sdp._{11-12}$ 101—102°	153—154°[4])	151—152°	155—156°	156°	104°

[1]) Früher 2° niedriger angegeben. B. 53, 137 (1920).

[2]) Das weite Siedeintervall ist offenbar dadurch verursacht, daß noch etwas α-Form mit vorliegt. Vgl. B. 52, 988/989 (1919); B. 53 136 (1920).

[3]) Das früher beschriebene Präparat, vgl. B. 52, 990 (1919), Schmelzp. 105° zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmelzp. 107°. [4]) Früher wurde der Schmelzpunkt 1° höher gefunden. [5]) Semicarbazon Schmelzp. 169°.

Digitized by Google

seit längerer Zeit notwendige Bemerkung zu machen. Ich habe früher hervorgehoben[1]), daß trotz vorsichtigen Arbeitens während der Isolierung die Möglichkeit einer Racemisierung von ursprünglich in dem uns zur Verfügung stehenden Drogenmaterial vorhandenen optisch aktiven Basen bestehen bleibt. Als wir dann unsere inaktiven Basen gespalten hatten, machten wir die Beobachtung[2]), daß die aktiven Pelletierinformen sich bereits bei der Destillation racemisierten. Durch vorsichtiges Extrahieren der aktiven Base mit Äther aus den alkalischen Laugen haben wir aber eine Inaktivierung nicht beobachtet. Da das natürliche Drogenmaterial unter ähnlichen Bedingungen wie für diese Probe extrahiert worden war, und für die Extrakte vor der Destillation ein optisches Drehvermögen nicht wahrgenommen werden konnte, so haben wir damals wohl mit einer hinreichenden Berechtigung gefolgert, daß in den Drogen, die das Ausgangsmaterial für unsere Alkaloide lieferten, optisch aktives Pelletierin *nicht* vorkommt. Als wir dann die größere Stabilität der von uns dargestellten aktiven Methylisopelletierinformen auch gegen Destillation kennen lernten[3]), schien uns diese Folgerung in erhöhtem Maße auch für das Methylisopelletierin zuzutreffen. Da außerdem die erhaltenen Drehwerte der künstlich gespaltenen Basen wesentlich hinter den von Ch. Tanret für seine natürlichen aktiven Basen zurückblieben, haben wir gefolgert, daß die optisch aktiven Formen von Ch. Tanret entweder mit unsern Basen nichts zu tun haben, oder mit stark drehenden Bestandteilen anderer Art vermischt sind.

Für das Vorkommen der optisch aktiven Formen der Pelletierinbasen im Pflanzenmaterial haben wir[4]) die Möglichkeit offen gelassen, „daß eine Racemisierung etwa vorhandenen optisch aktiven Materials während des Lagerns der Droge erfolgt sein kann" und daß „sich eine endgültige Entscheidung nur nach Bearbeitung von frischem Pflanzenmaterial wird treffen lassen." Ich möchte hervorheben, daß sich ein solches frisches Material nicht nur während der Kriegszeit, sondern auch jetzt noch in Deutschland nicht hat beschaffen lassen.

[1]) Hess u. Eichel, B. 50, 382 (1917).
[2]) Hess u. Eichel, B. 51, 742 (1918).
[3]) B. 51, 748 (1918).
[4]) Hess u. Weltzien, B. 53, 124 (1920).

Digitized by Google

Unsere fortgesetzten Studien zeigen, daß allgemein nicht nur der Alkaloidgehalt, sondern auch das Mengenverhältnis der einzelnen Alkaloidkomponenten (vgl. S. 129) mit dem Drogenmaterial stark wechselt und daß man vielleicht mit der Möglichkeit rechnen kann, daß es Drogenmaterial gibt, aus dem sich die optisch aktiven Formen der von uns untersuchten Basen gewinnen lassen.

Vor einigen Jahren ist es G. Tanret[1]) gelungen, optisch aktive Alkaloide aus Punica granatum zu isolieren und die Befunde von Ch. Tanret offenbar recht weitgehend zu bestätigen. Dieser Forscher scheint ohne weiteres anzunehmen, daß die von ihm bzw. von Ch. Tanret isolierten Basen strukturchemisch mit den unsrigen identisch sind, indem er diese als die Racemisierungsprodukte der aktiven Formen ansieht. Er erklärt unsern Mißerfolg, zu aktiven Basen aus der Pflanze zu gelangen, durch dieselben Umstände, die bereits in unseren früheren Mitteilungen erörtert worden sind.

In der Annahme einer Strukturidentität von unseren inaktiven Basen und den aktiven Basen von Ch. Tanret kann ich aber Herrn G. Tanret ohne weiteres noch nicht zustimmen. Vergleicht man nämlich die Drehwerte der von G. Tanret isolierten Basen mit denen der von uns über die Bitartrate gespaltenen Formen, so muß man eine Identität aus den gleichen Gründen auch jetzt noch ablehnen, die uns seinerzeit veranlaßt haben, die aktiven Basenpräparate von Ch. Tanret, für die übrigens damals jeder Anhaltspunkt für eine Einheitlichkeit fehlte, von den unsrigen für verschiedeu zu erklären. Ich bedauere es, daß Herr G. Tanret, der im übrigen die Angaben von Ch. Tanret in so schöner Weise ergänzt hat, die Racemisierung seiner Basen nicht durchgeführt hat. Eine Entscheidung über die Identität wäre dann leicht möglich gewesen, auch die Herstellung der Bitartrate seiner aktiven Formen hätte schon einen strengen Vergleich ermöglicht. Die von uns beobachteten Drehwerte der über die Bitartrate gespaltenen Basen lassen eine solche Entscheidung nicht mit der gleichen Sicherheit zu, da ja immerhin eine teilweise Racemisierung während der Abscheidung der Basen aus den Bitartraten

[1]) C. r. **170**, 1118 (1920); C. **1920**, III, 193.

Digitized by Google

denkbar ist, die bei gleicher Arbeitsweise für die d- wie die l-Form um annähernd gleiche Beträge zu niedrig liegen könnten. Bevor diese Lücke nicht im Vergleich der Basen von Ch. Tanret und den von mir untersuchten ausgefüllt ist, wozu sich zu entschließen Herr G. Tanret vielleicht im Interesse der Sachlage die Freundlichkeit hat, können wir die Tanretschen Basen mit den unsrigen noch *nicht* für strukturidentisch erklären. Sollte sich eine Strukturidentität erweisen, so hoffe ich, daß sich Herr G. Tanret im Interesse der Vermeidung von Doppelnamen unserem Vorschlage anschließen möchte, das „Methylpelletierin" von Ch. Tanret als „Methylisopelletierin" zu bezeichnen, weil aus dem Konstitutionsbeweis hervorgeht, daß das „Methylpelletierin" kein methyliertes Pelletierin ist, sondern sich von der strukturisomeren Base, dem Isopelletierin ableitet. Auch müßte dann der Name „Isopelletierin" für d,l-Pelletierin verschwinden.

Über den Abbau des Cuskhygrins zu Undecan und Undecanol-(6).

[V. Mitteilung[1]) über Hygrinalkaloide.]

Von *Kurt Hess* und *Rudolf Bappert.*

(Eingelaufen am 14. November 1924.)

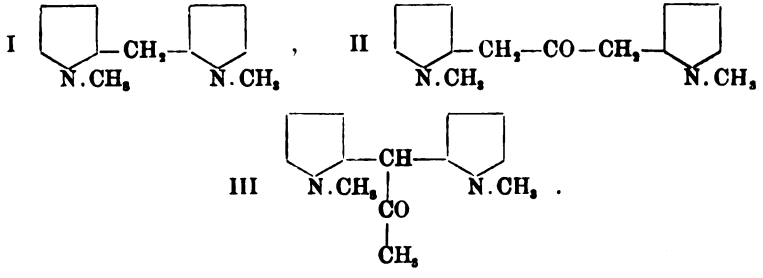
Der mit Fink[2]) bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Cuskhygrin beobachtete Abbau hatte zu einer zweisäurigen Base von der Zusammensetzung $C_{11}H_{22}N_2$ geführt[3]), für die die Konstitution des Di-[N-methyl-α-pyrrolidyl]-methans (I) angenommen worden war.

Die Bildung dieser Base, die sich vom zweisäurigen Cuskhygrin durch die Differenz der Gruppe —CO—CH_2— unter-

[1]) IV. Mitteilung, Hess u. Anselm, B. 54, 2310 (1921).
[2]) B. 53, 781 (1920).
[3]) Vgl. insbesondere B. 53, 804 ff. (1920); B. 54, 2323 (1921).

Digitized by Google

scheidet, stand mit der von Liebermann[1]) für Cuskhygrin vorgeschlagenen Formulierung (II) nicht in Einklang, sie deutete vielmehr auf die strukturisomere Anordnung (III) hin, die wir (II) gegenüber auch noch aus anderen Gründen für Cuskhygrin vorgezogen haben.



Später haben Hess und Anselm[1]) Di-[N-methyl-α-pyrrolidyl]-methan synthetisch dargestellt. Aber das synthetische Präparat war mit dem aus Cuskhygrin hervorgegangenen *nicht* identisch. Wir haben für die Verschiedenheit Strukturisomerie der Methylenbasen in Betracht gezogen, sie aber zunächst zurückgewiesen, da weder der Gang der Synthese, noch die näheren Umstände der Stickoxydspaltung für Strukturisomerie einen Anhalt boten.

Gestützt auf den von Hess und Mitarbeitern[2]) aufgefundenen Fall einer Raumisomerie für d,l-Methylconhydrinon und d,l-Methylisopelletierin würde für die in Frage stehenden Methylenbasen Raumisomerie zutreffen, wenn auch hier der Stickstoff Anlaß für ein weiteres Asymmetriezentrum gibt.

Für die in Aussicht gestellte weitere Prüfung dieser Dinge haben wir uns wieder der früher schon diskutierten, aber als unwahrscheinlich bezeichneten Möglichkeit zugewandt, daß die zweisäurige Base aus Cuskhygrin, der wir übrigens auch bei der Hydrazonspaltung mit Alkali begegnet sind, ein *Kunstprodukt* ist, zu dessen Bildung eine besondere Umlagerung des Cuskhygrins Anlaß gegeben haben könnte. Die von uns[3]) beob-

---

[1]) C. Liebermann u. G. Cybulski, B. 28, 585 (1895); vgl. auch R. Willstätter, B. 33, 1161 (1900).

[2]) B. 52, 964 (1919); vgl. auch die vorangehende Mitteilung.

[3]) Hess u. Fink, B. 53, 808 (1920); Hess u. Anselm, B. 54, 2324 ff. (1921).

Digitized by Google

achtete Absprengung eines Pyrrolidinkerns durch Alkali und Säuren, die zur Bildung von d,l-Hygrin aus Cuskhygrin geführt hat, bietet immerhin einen Anknüpfungspunkt für eine künstliche Bildung der Methylenbase. Trifft dieses zu, so würde für die in Frage stehenden beiden Methylenbasen Strukturisomerie wahrscheinlich und dadurch die Konstitution des Cuskhygrins wieder unsicher werden.

Wir haben Cuskhygrin nach A. W. v. Hofmann erschöpfend methyliert mit dem Ziel, den dieser Base zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff kennen zu lernen. Die Durchführung der Reaktion sollte eine Kontrolle der Ergebnisse des grundsätzlich verschiedenartig verlaufenden Stickoxydabbaues erwarten lassen. Trotz einer glatt verlaufenen Abbaufolge hat aber die vorliegende Untersuchung eine endgültige Klärung der Frage leider noch nicht gebracht; wir bedürfen hierzu einer nochmaligen Aufnahme der Arbeit. Da wir sie gegenwärtig aus rein äußeren Gründen zurückstellen müssen, sei das vorliegende Material zuvor mitgeteilt.

Der Hofmannsche Abbau am Cuskhygrin selbst versagt, weil während der Destillation der Ammoniumbase vermutlich infolge der Unbeständigkeit der zu erwartenden ungesättigten Aminoketone [1]) eine vollkommene Verharzung eintritt. Nach der Reduktion der CO-Gruppe des Cuskhygrins mit Natriumamalgam bzw. Natrium–Alkohol gelingt die Aufspaltung der quartären Base zu beständigen des-Methylbasen.

Für die verschiedenen sterischen Möglichkeiten des Cuskhygrins bietet zunächst die Beobachtung eine gewisse Beurteilung, daß bei der Reduktion zu etwa gleichen Teilen *zwei* raumisomere Carbinole (α-Dihydrocuskhygrin und β-Dihydrocuskhygrin) entstehen, die, wenn auch schwierig, über die Pikrate in reinem Zustand getrennt werden können.

Beide Oxybasen regenerieren sich durch Oxydation mit Chromsäure–Eisessig zu Cuskhygrin. Hieraus geht offenbar hervor, daß durch Reduktion des Cuskhygrins ein neues asymmetrisches C-Atom entsteht, das Anlaß für die Bildung der beiden Isomeren ist.

---

[1]) Vgl. hierzu z. B. W. Herzog u. Kreidl, Z. Ang. 35, 641 (1922); ferner L. Ruzicka, Helv. chim. acta III, 781 (1920) u. a.

Digitized by Google

	α-Dihydro-cuskhygrin	β-Dihydro-cuskhygrin	Cuskhygrin
Siedep.$_{16}$	160°	160°	156°
d_4	0,9750 (16°)	0,9792 (15°)	0,9782 (16°)
n_D	1,48876 (16°)	1,48742 (16,5°)	1,48452 (18,4°)
Jodmethylat, Schmelzp.	261—262°	266°	244°
Nitrat, „	176—177	209 u. Z.	209 u. Z.
Bromhydrat, „	210°	247	234
Chlorhydrat, „	222	230 u. Z.	228[1]) u. Z.
Pikrat, „	127	215 u. Z.	215[2]) u. Z.

Wir haben früher die räumliche Anordnung des Cuskhygrins (Formulierung III) mit denen der Trioxyglutarsäuren verglichen. (Ein Cuskhygrin der Formulierung II läßt sich entsprechend mit den Dimethylglutarsäuren, oder auch mit den Weinsäuren vergleichen.) Danach kann das Cuskhygrin, das bisher nur im optisch-inaktiven Zustand beobachtet worden ist, entweder die echte Racemverbindung, entsprechend der d,l-Trioxyglutarsäure von O. Ruff[3]) sein, oder eine der vorauszusehenden Mesoformen, entsprechend den inaktiven Trioxyglutarsäuren aus Ribose bzw. aus Xylose. (Entspricht das Cuskhygrin der Formulierung (II), so kommt naturgemäß eine Racemform und nur eine Mesoform in Frage.) Ist die Konstitution (III) für Cuskhygrin richtig, so entscheidet die Entstehung von zwei Isomeren bei der Reduktion dahingehend, daß Cuskhygrin die *Racemform* ist, denn jede der beiden möglichen Mesoformen läßt nach der Reduktion nur die Bildung *einer* Dihydroverbindung voraussehen. Trifft aber die alte Liebermannsche Formulierung (II) zu, so entscheidet die Bildung von zwei Dihydrobasen zugunsten der nur dann möglichen einzigen Mesoform des Cuskhygrins (entsprechend der Mesoweinsäure), indem dann aus Cuskhygrin nach der Reduktion *zwei neue Mesoformen* (entsprechend Xylo- und Ribo-trioxyglutarsäure) möglich sind, während die Racemform eines derartig gebauten Cuskhygrins nur *eine* Dihydrobase (entsprechend d,l-Trioxyglutarsäure) voraussehen läßt.[4]) Die

[1]) Hess u. Fink, B. 53, 798 (1920). [2]) B. 53, 808 (1920).
[3]) B. 32, 558 (1899).
[4]) Die Spaltungsmöglichkeit der Dihydrobasen würde für die Konstitution des Cuskhygrins entscheidend sein. Wir prüfen dies.

Digitized by Google

Folgerungen sind richtig, wenn während der Reduktion eine Umlagerung nicht stattgefunden hat. Durch die Rückbildung von Cuskhygrin durch Oxydation der Dihydroverbindungen entfällt diese Möglichkeit.

α- und *β*-Dihydrocuskhygrin lassen sich durch die erschöpfende Methylierung nach Hofmann verhältnismäßig glatt abbauen. Nach der Destillation der Ammoniumbasen im Vakuum entsteht in etwa 50 Proc. der Theorie ein Gemisch verschiedener ungesättigter Basen, wie dies für den Abbau einer zweisäurigen Aminbase kaum anders zu erwarten ist. Für die weitere Verarbeitung wurde das Gemisch nicht getrennt, da dies für die Gewinnung der N-freien Abbauprodukte nicht erforderlich war.

Es ließ sich aber genau erkennen, daß dieses Reaktionsgemisch nicht nur aus den zu erwartenden isomeren ungesättigten Aminoalkoholen besteht, sondern auch ungesättigte O-freie Basen enthält, die während der zersetzenden Destillation wohl infolge Wasserabspaltung (—CH(OH)—CH_2— ⟶ —CH CH—) entstanden sind. Es ließ sich dies einmal aus der nachfolgenden H_2-Aufnahme des Präparates erkennen, die oft, von Versuch zu Versuch schwankend, etwa 7—20 Proc. mehr als die Theorie für den normalen Abbau vorsieht, betrug; andererseits ließ sich das Hydrierungsprodukt in Anteile O-freier gesättigter Aminbasen und solche mit noch intakter OH-Gruppe zerlegen.

Die Wiederholung von Destillation der quartären Basen und Hydrierung der ungesättigten Destillationsprodukte führte dann ohne Schwierigkeit zu entsprechenden stickstofffreien Substanzen: zu einem einheitlichen gesättigten Alkohol der Zusammensetzung $C_{11}H_{23}OH$ und zu einem Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $C_{11}H_{24}$.

Die von Liebermann angenommene Cuskhygrinformel (II) sieht bei normal verlaufender Abbaufolge den Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{24}$ = n-Undecan und den Alkohol $C_{11}H_{13}OH$ = n-Undecanol-(6) vor. Die von Hess und Fink angegebene Cuskhygrinformel (III) läßt unter der gleichen Voraussetzung die Bildung von ε-Äthyl-nonan und ε-((1)-Oxäthyl)-nonan erwarten. Der Vergleich der erhaltenen Abbauprodukte mit den in Frage kommenden in der folgenden Mitteilung synthetisch dargestellten Kohlenwasserstoffen und Alkoholen läßt unzweideutig erkennen,

Digitized by Google

daß in den Präparaten aus Cuskhygrin n-Undecan und n-Undecanol-(6) vorliegt.

	Schmelzp.	Siedep $_{16}$	Siedep.$_{750}$	d_4^{20}	n_D^{20}
Undecan aus Cuskhygrin	—	79°	194°	0,7424	1,41851
n-Undecan, synth. .	—	79	194—195°	0,7416	1,41840
s-Äthyl-nonan, synth.	—	71	—	0,7506	1,42070
Undecanol aus Cuskhygrin	+16°	117	234—235°	0,8334	1,43740
n-Undecanol-(6), synth.	+16°	117—118°	235°	0,8290	1,43655
s-((1)-Oxäthyl)-nonan, synth. . .	bei −10° noch flüss.	107—108°	—	0,8372	1,43961

Diese Entscheidung steht in vollkommenem Gegensatz zu den Ergebnissen des Stickoxydabbaues, sie spricht scheinbar unzweideutig für die Formulierung (II) des Cuskhygrins. Indessen setzt diese Beurteilung voraus, daß während des Hofmannschen Abbaues keine unerwartete Umlagerung eingetreten ist. Es war nicht anzunehmen, daß das Kohlenstoffgerüst des Cuskhygrins durch Alkali eine Störung erfährt. Trotzdem beobachteten Hess und Fink, sowie Hess und Anselm eine verhältnismäßig leichte Abspaltung eines Pyrrolidinkerns, deren Nachprüfung sich bestätigt hat. Es ist daher daran zu denken, daß während des Hofmannschen Abbaues eine Verschiebung im Kohlenstoffgerüst dadurch eingetreten ist, daß ein Pyrrolidinring gewandert ist. Was hier für den Hofmannschen Abbau als Möglichkeit erscheint, kann für die Stickoxydreaktion, wie einleitend hervorgehoben wurde, sich entsprechend abgespielt haben und *mvβ* eingetreten sein, wenn der Hofmannsche Abbau beweiskräftig für die Cuskhygrinkonstitution ist.

Da wegen der nachgewiesenen Labilität eines Pyrrolidinkernes im Cuskhygrin dem Hofmannschen Abbau noch nicht eine unbedingte Beweiskraft zuzusprechen ist, wird eine Entscheidung der Frage erst durch Heranziehung weiterer Versuche möglich sein, die wir in Angriff nehmen werden, sobald die äußeren Umstände dies erlauben.

Digitized by Google

Versuche.

Cuskhygrin.

Das für die Untersuchung verwendete Cuskhygrin war in Form seines Nitrates wieder von der Chininfabrik Braunschweig Buchler & Co. bezogen worden. Das Präparat war wieder vollkommen einheitlich und zeigte den Siedep.$_{14}$ 152°; Siedep.$_{16}$ 156°; $d_4^{16} = 0{,}9782$; $n_D^{\beta,4} = 1{,}48452$; M.$n_D$ = 65,78 (ber. 65,72), $H_\beta - H_\alpha = 1{,}181$ (ber. 1,174), $H_\gamma - H_\alpha = 1{,}873$ (ber. 1,877).

Für die nachfolgende Untersuchung war die Herstellung einiger bis jetzt noch nicht beschriebener Salze erforderlich.

Jodmethylat: Dargestellt in einer Druckflasche in Äthylalkohollösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl. Ausbeute aus 28 g Cuskhygrin 63 g Jodmethylat (Theorie 63,5). Schmelzp. 244°.

0,1440 g Subst.: 0,1867 g AgJ.

$C_{15}H_{30}N_2OJ_2$ (518,18) Ber. J 49,95 Gef. J 50,27.

Bromhydrat: In Prismen erhalten, die sich aus Äthylalkohol, worin sie ziemlich löslich sind, umkrystallisieren lassen. Schmelzp. 234°.

0,1364 g Subst.: 0,1329 g AgBr.

$C_{15}H_{30}N_2OBr_2$ (386,15) Ber. Br 41,40 Gef. Br 41,46.

Nitrat: Scheidet sich sofort auf Zusatz von Salpetersäure zur alkoholischen Lösung von Cuskhygrin ab. Schöne lange Nadeln, umlösbar aus Äthylalkohol. Schmelzp. 209° u. Z.

0,1118 g Subst.: 15,4 ccm N (15°, 756 mm; über 33 Proc. KOH abgelesen).

$C_{15}H_{30}N_4O_7$ (350,32) Ber. N 16,00 Gef. N 16,07.

Durch Vergleich der Schmelzpunkte verschiedener Derivate war die Identität des neuen Präparates mit dem früher benutzten festgestellt worden.

Versuch zur Destillation der Cuskhygrin-methylammoniumbase.

20 g Jodmethylat wurden in üblicher Weise mit Silberoxyd in wäßriger Lösung unter *Erwärmen* digeriert, bis sich kein Halogen mehr in Lösung nachweisen ließ. Die dunkelbraune Lösung wurde im Vakuum konzentriert und destilliert. Bei Ölbadtemperatur 180—200° trat lebhafte Reaktion ein, ohne daß nennenswerte Anteile überdestillierten. Auch nach Steigerung der Temperatur blieb im Kolben nur eine vollständig verharzte dunkle Masse zurück.

Reduktion von Cuskhygrin zu α- und β-Dihydrocuskhygrin.

6 g Base wurden in 50 ccm Wasser mit 300 g frischem Natriumamalgam (2½ Proc.) 2 Tage bei Zimmertemperatur unter öfterem Umschütteln belassen. Nach dem Abgießen vom Amalgam wurde mit Kali gesättigt und ausgeäthert. Ätherrückstand Siedep.$_{18}$ 170—173°, Ausbeute 3,1 g. Außerdem wurden 1,5 g eines bei 190° und 18 mm übergehenden Präparates

Digitized by Google

erhalten, das nicht näher untersucht wurde. Der Hauptanteil enthielt α- und β-Dihydrocuskhygrin. Diese Basen entstehen schneller und in besserer Ausbeute durch Reduktion mit Natrium und Alkohol.

40 g Cuskhygrin wurden in 800 ccm abs. Alkohol auf 42 g Natrium (in kleine Würfelchen geschnitten) in stark fließendem Strom gegossen, wobei der Kolben im Ölbad auf 80° erhitzt war. In bekannter Weise wurde die Reaktionslösung mit Salzsäure angesäuert, der Alkohol abgedunstet, die konzentrierte wäßrige Lösung mit Kali gesättigt und mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand siedete bei 179—183° bei 25 mm, Ausbeute 38 g. Das Präparat bestand wie oben aus einer Mischung von etwa gleichen Teichen α- und β-Dihydrocuskhygrin, die wir durch eine recht mühsame fraktionierte Krystallisation ihrer Pikrate auseinander getrennt haben. 33 g Basengemisch wurden in 250 ccm Methylalkohol mit einer Lösung von 80 g Pikrinsäure in 1500 ccm 80-proc. Methylalkohol allmählich zusammengebracht. Die schwer löslichen Pikrate fielen sofort als pulvriger Niederschlag aus. Ausbeute 99,5 g, ber. 99.8 g. Durch oft wiederholte fraktionierte Krystallisation aus Methylalkohol ließ sich die Trennung durchführen, die dadurch besonders erschwert war, daß beide Pikrate Neigung zur Bildung einheitlich erscheinender Mischpikrate verschiedener Zusammensetzung zeigten.

Je 15 g Mischpikrat (Schmelzp. 164°, vorher Sintern) wurden in 1500 ccm siedendem 95-proc. Methylalkohol gelöst und etwa 12 Stunden stehen gelassen. Die auskrystallisierte Fraktion betrug dann in der Regel 4—5 g und zeigte den ziemlich scharfen Schmelzp. 190°. Durch mehrmals wiederholtes Verreiben mit Aceton konnten diese Fraktionen rein erhalten werden (je 2—3 g, Schmelzp. 215° u. Z.). Die Mutterlauge der Fraktion vom Schmelzp. 190° wurde zweckmäßig auf etwa $^1/_3$ eingedunstet und das jetzt langsam, nach mindestens 12 Stunden Stehen, auskrystallisierende, fast reine niedrigschmelzende Pikrat abgenutscht (etwa 3 g, Schmelzp. 127°). Durch weiteres Eindunsten der Mutterlauge, sowie der Acetonauszüge wurden dann Mischkrystalle von ganz verschiedenen Schmelzpunkten erhalten, die in der Weise für sich weiter verarbeitet wurden, daß die mittleren Fraktionen (Schmelzp. um 160°) zwecks Anreicherung der äußeren Fraktionen in ähnlicher Weise weiter umkrystalliert wurden.

Hierbei war es leichter, das niedrig schmelzende Pikrat des α-Dihydrocuskhygrins (Schmelzp. 127°) abzuscheiden. Das höher schmelzende Pikrat des β-Dihydrocuskhygrins (Schmelzpunkt 215° u. Z.) hat öfter umkrystallisiert werden müssen.

Digitized by Google

Die Ausbeute an der reinen α-Form betrug 45 g aus 99,5 g Mischpikrat, die an reiner β-Form 33 g, das übrige Material war beim Umkrystallisieren in Form von Mischpikraten, deren Trennung sich nicht weiter verlohnte, abgefallen. Wir haben aber festgestellt, daß grundsätzlich auch die Mischfraktionen sich noch weiter in die beiden Formen trennen lassen und daß ein anderer Körper *nicht* vorliegt. Die etwas schlechte Ausbeute am Pikrat der β-Form ist darauf zurückzuführen, daß hier, wie erwähnt, ein noch öfteres Umkrystallisieren zur völligen Reinigung notwendig war, als bei der α-Form. Es ergibt sich, daß beide Formen etwa in gleichem Mengenverhältnis in dem ursprünglichen Mischpräparat vorgelegen haben.

α-Dihydrocuskhygrin.

31,4 g Pikrat der α-Form wurden durch 18-proc. Salzsäure zerlegt und gaben nach der Destillation 8,5 g Base vom $Siedep._{14}$ 156—157°, $Siedep._{16}$ 160°.

0,1335 g Subst.: 0,3360 g CO_2, 0,1388 g H_2O. — 0,1090 g Subst.: 11,7 ccm (15°, 753 mm).

$C_{15}H_{26}N_2O$ (226,3) Ber. C 68,97 H 11,58 N 12,38
Gef. „ 68,68 „ 11,63 „ 12,47.

$d_4^{16} = 0{,}9750$, $n_D^{16} = 1{,}48876$, $M.n_D = 67{,}09$ (ber. 67,24), $H_\beta - H_\alpha = 1{,}135$ (ber. 1,189), $H_\gamma - H_\alpha = 2{,}190$ (ber. 1,871).

Pikrat: Das Salz erscheint aus Methylalkohol, worin es auch in der Wärme schwer löslich ist, in Prismen vom Schmelzp. 127°; leicht löslich in Aceton.

0,1162 g Subst.: 16,6 ccm N (15°, 749,2 mm).

$C_{21}H_{33}N_5O_{15}$ (684,47) Ber. N 16,38 Gef. N 16,51.

Jodmethylat: Scheidet sich allmählich auf Zusatz von Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung in Form krystalliner Drusen ab. Nach dem Umlösen aus Methylalkohol Schmelzp. 261—262°.

0,1318 g Subst.: 0,1210 g AgJ.

$C_{17}H_{32}N_2OJ_2$ (510,20) Ber. J 49,75 Gef. J 49,63.

Nitrat: Scheidet sich aus Äthylalkohol auf Zusatz von konz. Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaktion in schönen Prismen ab. Nach dem Umlösen aus Äthylalkohol Schmelzp. 176—177°.

0,1197 g Subst.: 15,9 ccm N (14°, 754 mm).

$C_{15}H_{26}N_4O_7$ (352,3) Ber. N 15,90 Gef. N 15,57.

Bromhydrat: Aus Äthylalkohol auf Zusatz von Bromwasserstoffsäure. Nach dem Umlösen aus Äthylalkohol Schmelzp. 210°.

Digitized by Google

0,1046 g Subst.: 0,1016 g AgBr.

$C_{18}H_{26}N_2OBr_2$ (887,1) Ber. Br 41,18 Gef. Br 41,34.

Chlorhydrat: Aus Äthylalkohol nach dem Neutralisieren mit konz. HCl auf Zusatz von etwas Äther. Das Salz ist hygroskopisch. Nach dem Umkrystallisieren aus abs. Äthylalkohol Schmelzp. 222° u. Z.

0,1243 g Subst.: 0,1194 g AgCl.

$C_{18}H_{28}N_2OCl_2$ (299,24) Ber. Cl 23,70 Gef. Cl 23,76.

Benzoylester: Durch Einwirkung von Benzoylchlorid in Pyridin bei Zimmertemperatur erhalten und in Form des Pikrates zur Analyse gebracht. Nach dem Umkrystallisieren des Pikrates aus einer Mischung gleicher Teile Aceton und Methylalkohol Schmelzp. 206°.

0,1286 g Subst.: 0,2272 g CO_2, 0,0596 g H_2O. — 0,1236 g Subst.: 15,5 ccm N (19°, 755,9 mm).

$C_{32}H_{36}N_6O_{16}$ (788,53) Ber. C 48,71 H 4,60 N 14,21
Gef. „ 48,20 „ 5,18 „ 14,38.

β-Dihydrocuskhygrin.

18,6 g Pikrat der β-Form wurden wie oben durch Salzsäure zerlegt und ergaben nach der Destillation 5,0 g des einheitlichen Präparates vom Siedep.$_{16}$ 160—161°.

0,1184 g Subst.: 0,2981 g CO_2, 0,1224 g H_2O. — 0,1896 g Subst. 14,4 ccm N (15°, 766,2 mm).

$C_{13}H_{26}N_2O$ (226,3) Ber. C 68,97 H 11,58 N 12,38
Gef. „ 68,69 „ 11,57 „ 12,20.

$d_4^{15} = 0{,}9792$; $n_D^{6,5} = 1{,}48742$, $H_\beta - H_\alpha = 1{,}19$ (ber. 1,19);
$H_\gamma - H_\alpha = 1{,}87$ (ber. 1,87).

Pikrat: Das Salz erscheint aus Äthylalkohol, in dem es auch in der Wärme sehr schwer löslich ist, in Nädelchen vom Schmelzp. 215° u. Z. Die Substanz ist in kaltem und warmem Aceton schwer löslich, sowie auch in anderen organischen Lösungsmitteln.

0,1300 g Subst.: 18,5 ccm N (15°, 754,5 mm).

$C_{25}H_{32}N_8O_{15}$ (684,47) Ber. N 16,38 Gef. N 16,57.

Jodmethylat: Krystallisiert beim Abkühlen langsam aus Methylalkohol als feines Krystallpulver. Schmelzp. 266°.

0,1480 g Subst.: 0,1366 g AgJ.

$C_{15}H_{32}N_2OJ_2$ (510,20) Ber. J 49,75 Gef. J 49,89.

Nitrat: Nadeln aus Äthylalkohol, worin ziemlich löslich. Schmelzpunkt 209° u. Z.

0,1344 g Subst.: 18,0 ccm N (17°, 760 mm).

$C_{13}H_{28}N_4O_7$ (352,3) Ber. N 15,90 Gef. N 15,58.

Digitized by Google

Bromhydrat: Das in Äthylalkohol ziemlich leicht lösliche Salz erscheint beim Abkühlen daraus in Nadeln. Schmelzp. 247°.

0,1343 g Subst.: 0,1805 g AgBr.

$C_{13}H_{28}N_2OBr_2$ (387,1) Ber. Br 41,18 Gef. Br 41,35.

Chlorhydrat: Das in Äthylalkohol sehr leicht lösliche hygroskopische Salz erscheint auf Zusatz von Äther als fein krystallines Pulver. Schmelzpunkt 230° u. Z.

0,1371 g Subst.: 0,1315 g AgCl.

$C_{13}H_{28}N_2OCl_2$ (299,24) Ber. Cl 23,70 Gef. Cl 23,76.

Oxydation der Dihydrocuskhygrine zu Cuskhygrin.

Die Oxydation wurde mit den reinen Hydrobasen ausgeführt. 2,5 g Base wurden in 50 ccm Eisessig bei 70° allmählich mit 2 g scharf getrockneter Chromsäure in 2 ccm Wasser und 6 ccm Eisessig zusammengegeben und dann noch ½ Stunde auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abdunsten des Eisessigs im Vakuum wurde in der üblichen Weise das Reaktionsprodukt aus stark alkalischer Lösung mit Äther isoliert. Es ergaben sich 0,9 g reines Cuskhygrin. $Siedep._{16}$ 155—156°, das durch das Jodmethylat und Bromhydrat (Mischproben) identifiziert wurde.

Hofmannscher Abbau der Dihydrocuskhygrine.

Da, wie der voranstehende Versuch beweist, die beiden Dihydrocuskhygrinformen sich nur durch die sterische Anordnung an dem die Alkoholgruppe tragenden Kohlenstoffatom unterscheiden und da schließlich nach der durchgeführten erschöpfenden Methylierung aus beiden Formen derselbe stickstofffreie Alkohol erwartet werden konnte, haben wir in Anbetracht der nur mit Zeit und Kostenaufwand durchzuführenden Trennung der beiden Formen für den Abbau durch erschöpfende Methylierung nach Hofmann das unmittelbar nach der Reduktion mit Natrium und Alkohol anfallende Gemisch der beiden Hydramine benutzt und haben ferner im Verlaufe des Abbaues auch darauf verzichtet, die verschiedenen strukturisomeren Formen, die auf Grund der Kenntnis von dem Mechanismus der erschöpfenden Methylierung erwartet werden müssen, zu trennen.

Digitized by Google

Je 21 g Base wurden in 150 ccm absolutem Methylalkohol in einer Druckflasche mit 27 g Jodmethyl in das Jodmethylat übergeführt, wobei starke Erwärmung eintrat. Nach dem Abdunsten des Methylalkohols wurden die Jodmethylate, die sich in quantitativer Ausbeute gebildet hatten, in möglichst wenig Wasser unter Eiskühlung mit frisch bereitetem Silberoxyd (aus 33 g Silbernitrat) in bekannter Weise umgesetzt. Das Filtrat wurde nach gründlichem Auswaschen des Jodsilbers konzentriert und im Vakuum destilliert. Bei Ölbadtemperatur 160° erfolgte unter heftigem Stoßen die Reaktion. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes ging bei 16 mm und 220—240° Ölbadtemperatur über. Das zur Trocknung in üblicher Weise behandelte Destillat siedete zwischen 183—192° bei 17 mm. Ausbeute 12,7 g, das ist 54,04 Proc. der Theorie. Im ganzen wurden **161** g Dihydrocuskhygringemisch in dieser Weise behandelt und 87,5 g Reaktionsprodukt erhalten.

Das Präparat wurde mit Wasserstoff und kolloidem Platin in 50 proc. Essigsäure bei Zimmertemperatur hydriert. Hierbei nahmen 32,7 g ungesättigte Base 6890 ccm H_2 (0°, 760 mm) auf, während sich 5694 ccm H_2 für die Hydrierung von zwei Äthylenlücken berechnet. Bei der öfteren Wiederholung der Nitrierung wurde stets eine größere Menge Wasserstoff verbraucht als der Theorie für die Absättigung von zwei Äthylenlücken entsprach.

So nahmen für andere Beispiele 42 g Base 7892 ccm H_2 auf, während sich nur 7313 ccm berechnen, oder 12,7 g Basengemisch nahmen 2471 ccm H_2 auf, während sich 2208 ccm berechnen. Die zu viel aufgenommene Menge Wasserstoff schwankt von Fall zu Fall. Es ist möglich, daß während der Hydrierung die Alkoholgruppe teilweise mitreduziert wird, wie wir dies gelegentlich früherer Arbeiten[1]) schon beobachtet haben; es ist indessen auch möglich, daß während des Hofmannschen Abbaus ein Teil des Materials die Hydroxylgruppe durch Wasserabspaltung verloren hat und daß es sich dann bei der Hydrierung um Anteile des Präparates handelt, die drei Äthylenlücken enthalten. Wie dem auch sei, es ergab sich im weiteren Verlauf der nachfolgend beschriebenen Reaktionen, daß tatsächlich ein Teil des Materials seine Hydroxydgruppe eingebüßt hat.

Das hydrierte Material siedet zwischen 155° und 191° bei 17 mm. Im ganzen wurden 87,5 g hydriert und 84,0 g gesättigtes Material gewonnen.

---

[1]) B. 46, 4110 (1913); B. 54, 2313 (1921); vgl. hierzu F. Straus, A. 439, 276 (1924).

Digitized by Google

Dieses Präparat wurde ohne weiteres in ähnlicher Weise wie oben beschrieben, in Portionen von etwa 20 g mit Jodmethyl umgesetzt und die Mischung der Jodmethylate wiederum mit Silberoxyd digeriert. Das Destillat der quartären Ammoniumbasen siedete zwischen 65° und 151° bei 17 mm. Das Präparat hatte seinen gesamten Stickstoff noch nicht verloren und wurde durch Aufnahme in verdünnte Salzsäure und Ausschütteln mit Äther vom stickstoffhaltigen Anteil getrennt. Aus der wäßrigen Lösung wurde dann der stickstoffhaltige Teil in üblicher Weise isoliert. Die beiden Präparate zeigten folgende Siedeintervalle:

stickstofffreier Anteil: Siedep.$_{15}$ 65—110° (Ausbeute 15 g),
stickstoffhaltiger Anteil: Siedep.$_{15}$ 115—160° (Ausbeute 14 g).

Stickstofffreier und stickstoffhaltiger Anteil wurden wiederum mit H_2 und Platin behandelt, wobei der stickstofffreie Anteil nahezu die für zwei Äthylenlücken berechnete Menge Wasserstoff aufnahm, z. B. bei Anwendung von 3,2 g Material 815 ccm H_2 (0°, 760 mm), während sich für zwei Lückenbindungen 852 ccm berechnen. Dagegen nahm der stickstoffhaltige Anteil erwartungsgemäß nur wenig mehr Wasserstoff auf, als sich für eine Lückenbindung berechnet. Wir erhielten gesättigte Präparate von folgenden Siedeintervallen:

stickstofffreier Anteil: Siedep.$_{15}$ 60—110° (Ausbeute 14,8 g),
stickstoffhaltiger Anteil: Siedep.$_{15}$ 117—160° (Ausbeute 13,7 g).

Der stickstoffhaltige Anteil wurde wiederum dem Hofmannschen Abbau unterworfen und schließlich nach der Hydrierung ein im wesentlichen stickstofffreies Präparat erhalten, das die Eigenschaften des vorstehenden stickstofffreien Präparates zeigte und diesem zugegeben wurde. Die vereinigten Präparate bestanden aus der Mischung von n-Undecan und n-Undecanol-(6), die sich durch eine wiederholte fraktionierte Destillation recht gut voneinander trennen ließen.

Wir haben auch gelegentlich das nach dem erstmaligen Hofmannschen Abbau erhaltene Basengemisch nach der Hydrierung durch fraktionierte Destillation weiter getrennt und hierbei die Gegenwart einer sauerstofffreien gesättigten Aminbase nachgewiesen. Wir verzichten aber hier wegen Raummangel auf die detaillierte Wiedergabe der Angaben.

Digitized by Google

n-Undecan.

Nach der Abtrennung war der Kohlenwasserstoff noch mehrmals über Natrium destilliert worden. Ausbeute:

3,7 g Siedep.$_{12}$ 73°; Siedep.$_{16}$ 79°; Siedep.$_{750}$ 194° (korr.).
$d_4^{16,8}$ = 0,7455; $n_D^{16,2}$ = 1,41842; M.n_D = 53,014 (ber. 52,996).
$H_\beta - H_\alpha$ = 0,814 (ber. 0,821); $H_\gamma - H_\alpha$ = 1,345 (ber. 1,314).

0,0840 g Subst.: 0,2598 g CO_2, 0,1159 g H_2O. — 0,1133 g Subst.: 0,3502 g CO_2, 0,1568 g H_2O.

$C_{11}H_{24}$ (156,25)	Ber. C 84,52	H 15,48
	Gef. „ 84,39, 84,32	„ 15,44, 15,49.

n-Undecanol-(6).

Dieser Alkohol war durch fraktionierte Destillation vom n-Undecan abgetrennt worden. Ausbeute 10 g. Es sei hervorgehoben, daß geringe Anteile Kohlenwasserstoff zunächst hartnäckig dem Alkohol beigemischt bleiben. Erst durch wiederholte sorgfältige Fraktionierung gelingt es, den praktisch reinen Alkohol zu gewinnen.

0,0675 g Subst.: 0,1889 g CO_2, 0,0845 g H_2O. — 0,2208 g Subst.: 0,6189 g CO_2, 0,2729 g H_2O.

$C_{11}H_{23}OH$ (172,25)	Ber. C 76,67	H 14,04.
	Gef. „ 76,35, 76,47	„ 13,98, 13,83.

Schmelzp. 16°; Siedep.$_{12}$ 111°; Siedep.$_{16}$ 117°.
d_4^{20} = 0,8334; n_D^{20} = 1,43740; M.n_D = 54,192 (ber. 54,519).
$H_\beta - H_\alpha$ = 0,820 (ber. 0,827), $H_\gamma - H_\alpha$ = 1,297 (ber. 1,318).

Es mag hervorgehoben sein, daß das Carbinol von auffallend angenehmem, an Ananas erinnernden Fruchtgeruch ist.

Versuch zur Kondensation des (N-Methyl-α-pyrrolidyl)-essigesters.

Wir haben versucht, diesen von Hess und Fink aus dem Cuskhygrin durch Stickoxydabbau leicht zu gewinnenden Ester nach Claisen zu kondensieren, um so eventuell die von Liebermann angenommene Hygrinform partialsynthetisch darzustellen. Leider ließ sich der Ester auf diesem Wege nicht kondensieren. 4,3 g Ester wurden mit 0,9 g frischem Natriumäthylat 24 Stunden bei Raumtemperatur belassen und schließlich noch einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Kochen (1 Stunde) mit 15 ccm 7-proc. Salzsäure wurde alkalisiert und ausgeäthert. Das nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibende Öl hatte Siedep.$_{16}$ 93–95° und wurde durch das Pikrat[1]) (Schmelzp. 113°) als Ausgangsmaterial identifiziert. Ausbeute 2,2 g. In der alkalischen Lauge befand sich noch n-Methylpyrrolidylessigsäure als Natriumsalz.

[1]) B. 53, 802 (1920).

Digitized by Google

Synthesen in der Undecan-Reihe;

von *Kurt Hess* und *Rudolf Bappert*.

Für die in der vorangehenden Arbeit aus Cuskhygrin gewonnenen Körper benötigten wir zum Vergleich folgende Kohlenwasserstoffe und Alkohole: n-Undecan, n-Undecanol-(6), ε-Äthylnonan, ε-[(1)-Oxäthyl]-nonan, ε-Acetyl-nonan, die bis auf n-Undecan noch unbekannt sind.

n-Undecan.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde zuerst von Krafft[1]) aus Methylnonylketon durch nacheinanderfolgende Behandlung mit Phosphor-5-chlorid und Jodwasserstoff-Phosphor dargestellt. Krafft gibt für das Präparat folgende Konstanten an: Siedep.$_{15}$ 81°, Siedep.$_{760}$ 194,5°, d_4^{20} = 0,7411.

In neuerer Zeit haben Ross und Leather[2]) den Kohlenwasserstoff nochmals nach Krafft dargestellt und folgende Konstanten gefunden: Siedep.$_{754}$ 193—195°, d_{15}^{15} = 0,7466, n_D = 1,41817. Mabery und Hudsen[3]) haben ihn aus dem amerikanischen Petroleum isoliert und finden Siedepunkt$_{754}$ 196—197°, d^{20} = 0,7581, n = 1,4158. Schließlich hat Clemmensen[4]) n-Undecan aus Methyl-nonyl-keton nach seiner Methode bereitet. Siedepunkt 193—195°, d_4^{20} = 0,741.

Da diese Angaben für einen exakten Vergleich mit dem Undecan aus dem Cuskhygrin noch nicht ausreichten, haben wir Undecan einerseits aus Capron, andererseits aus Methylnonylketon nach Clemmensen dargestellt.

Aus Capron. Capron wurde nach der Vorschrift von Schmidt[5]) dargestellt und folgende Konstanten erhalten: Siedepunkt$_{16}$ 107—108°, Siedep.$_{750}$ 226° (korr.), d_4^{20} = 0,8247, $n_D^{19,2}$ = 1,42916, Schmelzp. 14,5°.

4,5 g Capron wurden mit 30 g amalgamiertem Zink in 30 ccm Salzsäure[6]) (1:1) unter Nachleiten[7]) von Chlorwasserstoffgas 24 Stunden am Rückfluß gekocht und das Reaktionsprodukt

[1]) B. **15**, 1697 (1882). [2]) C. **1906**, II, 1294.

[3]) Am. **19**, 482 (1897).

[4]) B. **46**, 1841 (1913), vgl. auch Gränacher, Helv. chim. acta **III**, 735 (1920); vgl. auch die Bildung von Undecan aus Undecyljodid, Siedepunkt 195° G. M. Robinson, Soc. **125**, 226 (1924); C. **1924**, I, 2684.

[5]) B. **5**, 601 (1872). [6]) Clemmensen, B. **46**, 1837 (1913).

[7]) Wieland, H. **106**, 190 (1919).

Digitized by Google

mit Äther gesammelt. Durch fraktionierte Destillation wurden geringe Anteile Ausgangsmaterial abgetrennt und 3,0 g reiner Kohlenwasserstoff erhalten, der noch mehrmals ohne wesentliche Verluste über Natrium destilliert wurde. Siedep.$_{16}$ 79—80°, $n_D^{19,4} = 1{,}41862$.

Aus Methylnonylketon. Dieses in gleicher Weise reduziert, liefert ein Präparat mit folgenden Konstanten: Siedepunkt$_{16}$ 79°, Siedep.$_{752}$ 194—195°, $d_4^{19,8} = 0{,}7418$, $n_D^{19,5} = 1{,}41862$, $M.n_D = 53{,}070$ (ber. 52,996), $H_\beta - H_\alpha = 0{,}821$ (ber. 0,821), $H_\gamma - H_\alpha = 1{,}292$ (ber. 1,314).

Undecanol-(6).

Wir haben den bisher unbekannten Alkohol durch Reduktion von Capron mit Natrium und Alkohol bereitet.

9,2 g Capron wurden mit 12 g Natrium in 200 ccm Alkohol in üblicher Weise reduziert und das Reaktionsprodukt nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure mit Äther gesammelt. Siedepunkt$_{16}$ 117—118°, Ausbeute 8,5 g. Die physikalischen Konstanten wurden ebenso wie bei allen andern Präparaten von verschiedenen Fraktionen des Präparates bestimmt und stimmten überein.

0,1069 g Subst.: 0,2999 g CO_2, 0,1337 g H_2O.

$C_{11}H_{23}OH$ (172,25)	Ber. C 76,67	H 14,04
	Gef. „ 76,53	„ 14,00.

Schmelzp. +16°, Siedep.$_{754}$ 235° (korr.), $d_4^{21,8} = 0{,}8272$, $n_D^{19,0} = 1{,}43700$, $M.n_D = 54{,}55$ (ber. 54,52), $H_\beta - H_\alpha = 0{,}818$ (ber. 0,827), $H_\gamma - H_\alpha = 1{,}304$ (ber. 1,318).

Zur Synthese von ε-Äthyl-nonan, ε-[(1)-Oxäthyl]-nonan und ε-Acetyl-nonan sind wir von dem auch noch unbekannten Dibutylacetessigester ausgegangen, aus dem wir durch „Ketonspaltung" ε-Acetyl-nonan gewannen, das mit Natrium und Alkohol das entsprechende Carbinol, nach Clemmensen den entsprechenden Kohlenwasserstoff gab. Für die Synthese des Dibutylacetessigesters geht man am besten vom Monobutylacetessigester aus, für den Tafel[1]) kurz einen Siedepunkt angibt, seine Darstellung indessen nicht beschreibt.

[1]) B. 42, 2555 (1909).

Digitized by Google

n-Butylacetessigester.

19,0 g Acetessigester werden mit 22 g n-Butylbromid in einer Auflösung von 3,4 g Natrium in 40 ccm absolutem Alkohol 3 Stunden am Rückfluß gekocht. Die Reaktion wurde abgebrochen, als die Flüssigkeit nur noch ganz schwach alkalisch reagierte. Nach dem Abdunsten des Alkohols im Vakuum wurde mit so viel Wasser aufgenommen, daß das abgeschiedene Bromnatrium in Lösung ging und ausgeäthert. Es ergaben sich 5,3 g niedrig siedender Anteile vom Siedep.$_{16}$ 70—108°, 19 g einer Fraktion, die zunächst zwischen 108° und 115° bei 16 mm siedete und ein geringer Nachlauf, der Dibutylacetessigester enthielt. Im allgemeinen wurde die Hauptfraktion unmittelbar zur Verarbeitung auf Dibutylacetessigester benutzt. Um den Monobutylacetessigester rein zu gewinnen, muß man ihn oft destillieren. Siedep.$_{17}$ 114—115°.

0,1384 g Subst.: 0,3263 g CO_2, 0,1198 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O_3$ (186,19)	Ber. C 64,48	H 9,74
	Gef. „ 64,32	„ 9,69.

Dieser Ester ist isomer mit dem bereits seit langem[1]) beschriebenen Isobutylacetessigester.

Der niedrig siedende Anteil enthält Capronsäureäthylester infolge einer nicht zu vermeidenden „Säurespaltung". Die oben angegebenen Versuchsbedingungen sind so gewählt, daß diese Spaltung möglichst zurückgedrängt ist.

Capronsäure-äthylester.

0,1022 g Subst.: 0,2498 g CO_2, 0,1021 g H_2O.

$C_8H_{16}O_2$ (144,17)	Ber. C 66,61	H 11,19
	Gef. „ 66,55	„ 11,18.

Siedep.$_{16}$ 61—63°, $d_4^{19} = 0{,}8733$ [Lieben und Rossi[2]), Siedep.$_{735,3}$ 165,5 bis 166° (korr.), $d_{20}^{20} = 0{,}8732$)], $n_D^{19,5} = 1{,}40785$, $M.n_D = 40{,}734$ (ber. 40,796), $H_\beta—H_\alpha = 0{,}631$ (ber. 0,633), $H_\gamma—H_\alpha = 1{,}002$ (ber. 1,011).

Di(n-butyl)-acetessigester.

Bei der Darstellung des Dibutylacetessigesters aus Monobutylacetessigester ist es notwendig, die nachfolgenden Bedingungen genau einzuhalten, um eine hier sonst weitgehend erfolgende Bildung von Dibutylessigester zu vermeiden. Portionen von nur etwa 10 g Butylacetessigester werden mit 8,0 g Butylbromid unter *portionsweiser* Zugabe einer Lösung von 1,0 g Natrium in 25 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt. Nach jeder Zugabe wird so lange gekocht, bis die Lösung nur noch

---

[1]) Vgl. Tafel B. 45, 445 (1912).

[2]) A. 165, 122 (1863); vgl. auch A. 233, 279 (1886).

Digitized by Google

schwach alkalisch reagiert, vor jeder neuen Zugabe wird erkalten gelassen. Die Reaktion dauert 4 Stunden. Nach dem Abdunsten des Alkohols im Vakuum wird nach Zusatz von Wasser ausgeäthert. Der Ätherrückstand ergibt bei der fraktionierten Destillation einen Vorlauf (2,5 g) von 60—80° bei 16 mm, der wesentlich Capronsäureäthylester enthält; ihm folgt eine Fraktion aus geringen Anteilen Dibutylessigester, schließlich die Hauptfraktion von 5 g Dibutylacetessigester. Siedep.$_{16}$ 130° bis 135°. Für die nachfolgend beschriebene Ketonspaltung zu ε-Acetyl-nonan wurde dieses Präparat ohne weiteres benutzt. Zur Bestimmung der physikalischen Konstanten mußten wir das Präparat noch mehrmals destillieren, um geringe Mengen Monobutylacetessigester zu entfernen.

0,1036 g Subst.: 0,2630 g CO_2, 0,0999 g H_2O.

$C_{14}H_{26}O_3$ (242,28)	Ber. C 69,37	H 10,82
	Gef. „ 69,26	„ 10,79.

Siedep.$_{15}$ 135,5°, d_4^{20} = 0,9320, n_D^{20} = 1,44042, M.n_D = 68,57 (ber. 68,51), H_β—H_α = 1,090 (ber. 1,068), H_γ—H_α = 1,728 (ber. 1,717).

Di(n-butyl)-essigester.

Wir haben den Dibutylessigester[1]), dessen Bildung sich vorstehend kaum vermeiden läßt, in größerer Ausbeute erhalten, wenn auf die Mischung von Butylbromid und Monobutylacetessigester sofort die ganze für den Umsatz notwendige Menge Natriumäthylatlösung zur Einwirkung kam. Es wurden so durch 4stündiges Erhitzen von 10,3 g Monobutylacetessigester und 9 g Butylbromid mit einer Auflösung von 1,3 g Natrium in 16 ccm Alkohol 6,0 g reiner Dibutylessigester neben nur 0,6 g Dibutylacetessigester, sowie 2,7 g einer Mischung aus Capronsäureäthylester und Methylamylketon erhalten. Siedep.$_{16}$ 104°.

0,1023 g Subst.: 0,2696 g CO_2, 0,1101 g H_2O.

$C_{12}H_{24}O_2$ (200,25)	Ber. C 71,94	H 12,08
	Gef. „ 71,86	„ 12,04.

d_4^{20} = 0,8636, n_D^{21} = 1,42223, M.n_D = 59,014 (ber. 59,150), H_β—H_α = 0,900 (ber. 0,909), H_γ—H_α = 1,455 (ber. 1,464).

ε-Acetyl-nonan.

Für die präparative Darstellung dieses Ketons wurde das oben beschriebene Präparat vom Siedep. 130—135° benutzt, das

[1]) Vgl. P. A. Levene und L. H. Cretcher jr., J. Biol. Chem. **33**, 505 (1918); C. 1919 I 12.

Digitized by Google

noch geringe Mengen Monobutylacetessigester enthielt, die aber nicht störten und nachfolgend infolge „Ketonspaltung" zum Methylamylketon (bzw. durch „Säurespaltung" zu Capronsäureester) gespalten wurden.

40 g Dibutylacetessigester wurden in 10-proc. wäßrig-alkoholischer KOH-Lösung (19 g KOH in 150 ccm Wasser mit 150 ccm Alkohol) 6 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach der Reaktion wurde mit Wasser verdünnt und das sich abscheidende Öl im Scheidetrichter abgetrennt. Die letzten Anteile wurden mit Äther gesammelt und die gesamten Mengen nach dem Trocknen mit Natriumsulfat fraktioniert. Das hierbei übergehende Methylamylketon (Siedep.$_{16}$ 58°) ließ sich bequem von dem entstandenen ε-Acetyl-nonan trennen. Das Keton siedete bei 96—97° und 16 mm.

0,1033 g Subst.: 0,2927 g CO_2, 0,1148 g H_2O.

$C_{11}H_{22}O$ (170,24)	Ber. C 77,57	H 13,03
	Gef. „ 77,31	„ 13,27.

$d_4^{8,4} = 0{,}8299$, $n_D^{8,4} = 1{,}42795$, $M.n_D = 52{,}77$ (ber. 53,01), $H_\beta - H_\alpha = 0{,}822$ (ber. 0,833), $H_\gamma - H_\alpha = 1{,}294$ (ber. 1,334).

Die nach dem Abtrennen der beiden Ketone erhaltene alkalische Lösung gab nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure noch wesentliche Anteile entstandener Dibutylessigsäure und Capronsäure, die sich durch fraktionierte Destillation voneinander trennen ließen.

Die Di-n-butylessigsäure zeigt folgende Konstanten:

Siedep.$_{16}$ 139—140°, $d_4^{8,4} = 0{,}8978$, $n_D^{7,4} = 1{,}43448$, $M.n_D = 49{,}95$ (ber. 49,91), $H_\beta - H_\alpha = 0{,}765$ (ber. 0,768), $H_\gamma - H_\alpha = 1{,}208$ (ber. 1,223).

0,1272 g Subst.: 0,3323 g CO_2, 0,1341 g H_2O.

$C_{10}H_{20}O_2$ (172,21)	Ber. C 69,71	H 11,71
	Gef. „ 69,65	„ 11,80.

Die Säure ist strukturisomer zu der bekannten[1]) Diisobutylessigsäure und zu den raumisomeren n-Butyl-isobutyl-essigsäuren von E. Fischer und Mitarbeitern.[2])

ε-[(*l*)-*Oxäthyl*]-*nonan* (ε-Nonyl-methyl-carbinol).

Das vorstehend beschriebene Keton ließ sich leicht mit Natrium und Alkohol zum entsprechenden Alkohol reduzieren.

---

[1]) Bentley und Perkin, Soc. 73, 62 (1898); G. Freylon, A. ch. [8] 19, 551; 20, 58 (1910); C. 1910, II 20.

[2]) E. Fischer, Holzapfel und v. Gwinner, B. 45, 247 (1912).

Digitized by Google

3,0 g Substanz in 25 ccm Alkohol gaben nach der Behandlung mit 2,5 g Natrium 2,8 g Carbinol, das nach sorgfältiger Fraktionierung 1,5 g reines Präparat gab. Siedep.$_{16}$ 108—109°.

0,1122 g Subst.: 0,2728 g CO_2, 0,1405 g H_2O.

$C_{11}H_{23}OH$ (172,25)	Ber. C 76,67	H 14,04
	Gef. „ 76,61	„ 14,01.

$d_4^{17,0} = 0{,}8392$, $n_D^{18,2} = 1{,}44042$, $M.n_D = 54{,}15$ (ber. 54,52), $H_\beta - H_\alpha = 0{,}806$ (ber. 0,827), $H_\gamma - H_\alpha = 1{,}221$ (ber. 1,218).

Es mag auch hier der auffallende Geruch des Alkohols hervorgehoben sein. Im Gegensatz zu dem isomeren n-Undecanol-(6) erinnert dieser Alkohol sehr angenehm an Kaffeeöl.

s-Äthyl-nonan

Den Kohlenwasserstoff haben wir nach Clemmensen mit amalgamiertem Zink unter Nachleiten von Salzsäuregas dargestellt. Die Reaktion verlief nicht so glatt, wie man das von den bisher bekannten Fällen gewohnt ist. Immerhin war es möglich, auf diese Weise eine genügende Menge des noch nicht bekannten Kohlenwasserstoffes in vollkommener Reinheit darzustellen. 5,4 g Keton gaben nach 24stündiger Behandlung nur 0,8 g des mehrmals über Natrium destillierten einheitlichen Kohlenwasserstoffs vom Siedep.$_{16}$ 71°.

0,1127 g Subst: 0,3487 g CO_2, 0,1557 g H_2O.

$C_{11}H_{24}$ (156,25)	Ber. C 84,52	H 15,48
	Gef. „ 84,42	„ 15,46.

$d_4^{9,2} = 0{,}7513$, $n_D^{9,5} = 1{,}42092$, $M.n_D = 52{,}75$ (ber. 52,99), $H_\beta - H_\alpha = 0{,}811$ (ber. 0,821), $H_\gamma - H_\alpha = 1{,}270$ (ber. 1,314).

Digitized by Google

Abbau- und Aufbauversuche am Catechin;

von *Karl Freudenberg, Hans Fikentscher* und *Max Harder.*

18. Mitteilung über Gerbstoffe und ähnliche Verbindungen.[1])

[Aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingelaufen am 10. November 1924.)

Wir konnten unlängst zeigen[2]), daß der Toluolsulfoester des Tetramethyl-d-catechins (I)[3]) mit Hydrazin in zwei Richtungen reagiert. Ein Teil setzt sich unter normaler Substitution zum primären Hydrazin (II) um, der größere Teil wird tiefgreifend abgebaut zu Phloroglucindimethyläther (III) und 3-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-pyrazolin (IV). Diese beiden Tatsachen stehen im Einklange mit dem schon oft beobachteten Unvermögen des Tetramethyl-catechins (V)[3]), Wasser abzuspalten. Es durfte daher gefolgert werden, daß in dieser Substanz das Hydroxyl in Transstellung zum Wasserstoffatom des benachbarten Ringgliedes steht (in Formel V fettgedruckt); umgekehrt müßte alsdann im raumisomeren[4]) Tetramethyl-epicatechin (V) die Wasserabspaltung leichter eintreten können. Zur Prüfung dieser Frage wählten wir gleichfalls den Umweg über den Toluolsulfoester (I). Mit Hydrazin wird aus der Epiverbindung tatsächlich Toluolsulfosäure herausgespalten und eine ungesättigte Substanz gebildet, der wir einstweilen die Formel VI eines Benzylcumarons zuweisen wollen. Sie läßt sich leicht zur gesättigten Verbindung (VII) hydrieren. Die beiden letztgenannten Substanzen sind optisch inaktiv, woraus wir zugunsten der Formel V schließen, daß die beiden asymmetrischen Atome einander be-

[1]) 17. Mitteilung: A. 440, 45 (1924). Die Abbauversuche in der vorliegenden Arbeit hat H. Fikentscher, die Aufbauversuche M. Harder ausgeführt. Bei der Bearbeitung der Diphenylpropanderivate und einiger synthetischer Produkte erfreuten wir uns der Mitarbeit der Herren O. Huber, W. Stoll und H. Hess. Ihr Anteil ist im Texte kenntlich gemacht.

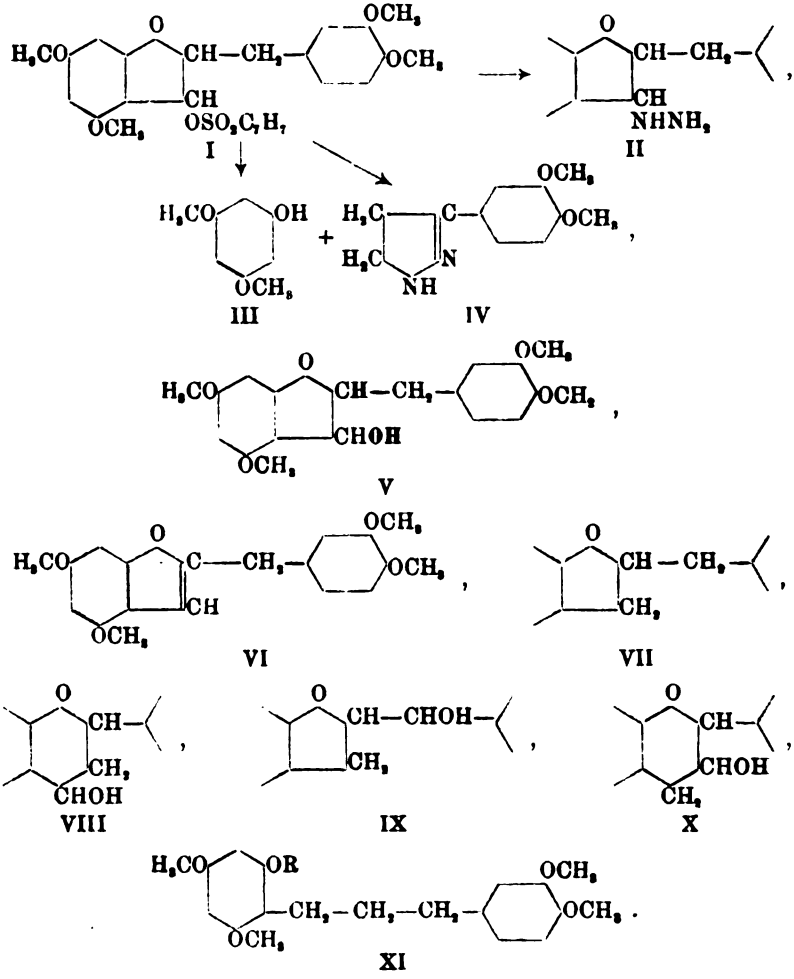
[2]) A. 436, 286 (1924); 440, 36 (1924).

[3]) Für die Formel gilt der nachher besprochene Vorbehalt.

[4]) A. 437, 274 (1924).

Digitized by Google

nachbart sind. Wir nennen unsere Substanzen Tetramethyl-anhydro-epicatechin (VI) und Tetramethyl-desoxy-epicatechin (VII).



Damit fällt die schon früher als unwahrscheinlich hingestellte Formel VIII. Da des weiteren alle diese Beobachtungen für eine *cis-trans*-Isomerie der Tetramethyläther des Catechins und Epicatechins sprechen, also zur Annahme zwingen, daß beide asymmetrischen Atome *im* Ringe liegen, scheidet die Formel IX gleichfalls aus. Es bleiben die Strukturbilder X und V, von denen das erstere, ganz abgesehen von den schon

Digitized by Google

früher angeführten Gründen[1]), auch deshalb unwahrscheinlich ist, weil diese Formel das unterschiedliche Verhalten der beiden Isomeren nicht erklären kann.

Dennoch darf die Formel V nur mit Vorbehalt als der endgültige Ausdruck für das Tetramethyl-catechin und -epicatechin angesprochen werden. Wir konnten durch energische Behandlung mit Chinolin das Toluolsulfo-tetramethyl-catechin zu einem Tetramethyl-anhydro-catechin umsetzen, das nach unserer Erwartung mit dem Tetramethyl-anhydro-epicatechin(VI?) hätte übereinstimmen sollen. Dies ist aber nicht der Fall, obwohl beide Verbindungen optisch inaktiv sind. Inzwischen ist es J. Drumm, M. Mac Mahon und H. Ryan[2]) gelungen, das Tetramethyl-catechin mit Phosphorpentachlorid in das zugehörige Chlorid zu verwandeln[3]) und daraus mit Pyridin den Chlorwasserstoff abzuspalten. Sie gelangen so gleichfalls zu dem Tetramethyl-anhydro-catechin und beanspruchen für dieses sowie für sein Hydrierungsprodukt, das wiederum von dem aus Epicatechin gewonnenen verschieden ist, ebenfalls die Formeln VI und VII. Der Unterschied der ungesättigten Verbindungen hätte mit einer Verlagerung der Doppelbindung oder mit geometrischer Isomerie (Äthylenisomerie) erklärt werden können, aber die Verschiedenheit der hydrierten Produkte läßt im einen der beiden Fälle auf Ringerweiterung oder tiefer greifende Umlagerung schließen. Tatsächlich gelingt es nicht, aus dem Tetramethyl-anhydro-catechin durch Reduktion nach Kostanecki das für das Kohlenstoffgerüst des Tetramethyl-catechins kennzeichnende Diphenylpropan-derivat (XI, R=H) zu bereiten. Hier werden weitere Versuche und die Synthese zu entscheiden haben.

Erwähnt sei, daß bei den Versuchen, aus Tetramethyl-catechin durch Erhitzen mit Bariumoxyd Wasser abzuspalten, Phloroglucin-trimethyläther auftrat, isolierbar durch Wasser-

[1]) A. **430**, 286 (1924).

[2]) Proc. of the Roy. Irish Acad. **36**, Sect. B, 41 (1923), 149 (1924). Wir sind erst um die Mitte des Oktober 1924 in den Besitz dieser Arbeiten gelangt, von denen wir bis dahin keine Kenntnis hatten, da sie im C. nicht referiert worden sind. Wir hätten es vorgezogen, unsere Ergebnisse weiter auszubauen, sehen uns aber durch diese Veröffentlichungen schon jetzt zur Mitteilung unserer Versuche, auch der synthetischen, veranlaßt.

[3]) Vgl. auch M. Nierenstein, Soc. **121**, 604 (1922).

Digitized by Google

dampfdestillation. Auf die Konstitution des Catechins läßt diese Beobachtung keinen Schluß zu, denn auch der Phloroglucin-dimethyläther (III) läßt sich auf dem gleichen Wege zu etwa 10 Proc. in den Trimethyläther überführen. Demnach findet hier eine Disproportionierung der Methylgruppen statt, ähnlich wie zweifach verestertes Glycerin in ein Gemisch von Mono-, Di- und Triglycerid übergehen kann. Über eine ähnliche Beobachtung haben R. Pschorr und M. Silberbach[1]) berichtet. Sie erhielten aus dem Blei- sowie dem Natriumsalz des Guajacols bei der Destillation Veratrol und konnten in derselben Weise Vanillinsäure-ester in Veratrumsäure-ester verwandeln.

Für alle diese Arbeiten ist Klarheit über das Kohlenstoffgerüst des Catechins nötig. Da außer uns die britischen Autoren ihre Ableitungen, neuerdings auch ihre synthetischen Versuche, auf der durch uns begründeten Auffassung aufbauen, nach der das Catechin ein Derivat des α,γ-Diphenylpropans ist, scheint es uns angezeigt, diese von M. Nierenstein[2]) auch jetzt wieder bestrittenen Ergebnisse nachzuprüfen und zu erweitern. Wir haben erneut die Identität des aus Catechin gewonnenen methylierten Reduktionsproduktes, das nach wie vor den Schmelzp. 87—88° hat, mit synthetischem Pentamethoxy-α,γ-diphenylpropan (XI; R=CH_3) festgestellt und das gleiche für das Äthoxy-tetramethoxyderivat (XI; R=CH_2CH_3)[3]) beobachtet. Und zwar gelten diese Beobachtungen sowohl für das Catechin, wie für das aus Acaciaholz stammende oder durch Umlagerung gewonnene Epicatechin. Wir verweisen auf den experimentellen Teil.

Bei unseren *synthetischen Versuchen* gingen wir aus vom 3,4-Dimethoxybenzal-3,5-dimethoxycumaranon (XII), das H. Dumont und J. Tambor[4]) aus 3,5-Dimethoxycumaranon (XIII) und Veratrumaldehyd hergestellt haben. Die Synthese des Dimethoxycumaranons[5]) verläuft jedoch nach ihrer Vorschrift mit

---

[1]) B. **37**, 2149 (1904). [2]) Am. Soc. **46**, 2100 (1924).
[3]) B. **56**, 2127 (1923). [4]) B. **43**, 1969 (1910).
[5]) Vgl. B. Friedländer u. L. C. Schnell, B. **30**, 2150 (1897).

Digitized by Google

schlechter Ausbeute und ist von ihnen irrtümlich gedeutet worden. Sie kondensieren Phloroglucin-trimethyläther und Bromacetylbromid mit Aluminiumchlorid. Dabei entsteht nicht der α-Brom-phloracetophenon-trimethyläther (XIV; X=Br), wie sie annehmen, sondern durch die bekannte entmethylierende Wirkung des Aluminiumchlorids und unter gleichzeitig eintretendem, teilweisem Ersatz von Brom durch Chlor ein Gemisch von α-Chlor-phloracetophenon-dimethyläther (XV; X=Cl) mit dem entsprechenden Bromderivat.[1]) Den Chlor- bzw. Brom-phloracetophenon-trimethyläther (XIV) erhielten wir durch Kondensation von Chlor-(brom)-acetonitril mit Phloroglucin-trimethyläther, der ebensogut wie das freie Phloroglucin der Synthese nach K. Hoesch zugänglich ist. Mit Aluminiumchlorid bzw. -bromid wurden die beiden α-Halogen-phloracetophenon-dimethyläther[2]) (XV) in sehr guter Ausbeute erhalten. Diese lieferten nun mit Kaliumacetat nach Dumont und Tambor das Dimethoxy-cumaranon (XIII) in befriedigender Ausbeute. Das 3,4-Dimethoxybenzal-3,5-dimethoxycumaranon (XII) läßt sich mit Platin hydrieren. Wir fanden aber, daß die Anlagerung nicht genau bei 1 Mol Wasserstoff halt macht und stets schwer zu entfernende Nebenprodukte entstehen. Ganz glatt verläuft dagegen die Anlagerung von nur 2 Atomen Wasserstoff bei der Anwendung von Nickel als Katalysator. Unser so bereitetes 1-(3,4-Dimethoxybenzyl)-3′,5′-Dimethoxy-cumaranon (XVI) schmilzt bei 136°.

In der geschilderten Synthese begegnen unsere Bestrebungen wieder denen der britischen Autoren. Sie stellen das Dimethoxy-cumaranon (XIII) durch Methylierung des von A. Sonn[3]) beschriebenen Dioxycumaranons her, gelangen von da zum Benzalderivat (XII) und hydrieren dieses mit Platin. Sie gewinnen so ebenfalls das Tetramethoxy-benzylcumaranon (XVI), aber ihre Substanz schmilzt um 10° tiefer als unsere. Wir bezweifeln nicht, daß die Präparate identisch sind, halten aber das unsrige für reiner.

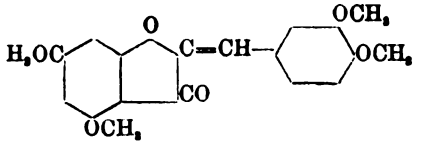
---

[1]) Vgl. einen ähnlichen Vorgang bei K. v. Auwers u. W. Müller, B. 50, 1174 (1917).

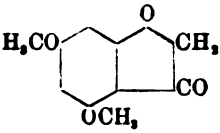
[2]) P. Friedländer u. L. C. Schnell, a. a. O.

[3]) B. 50, 1265 (1917).

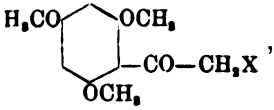
Digitized by Google



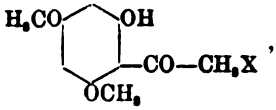
XII



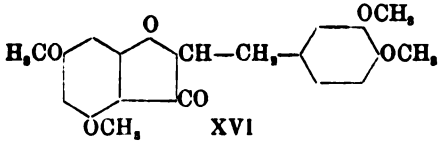
XIII



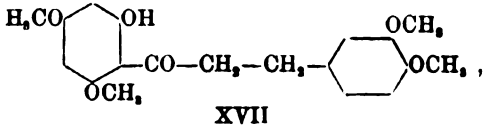
XIV



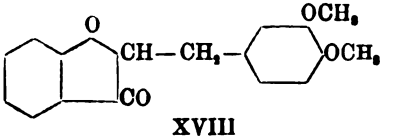
XV



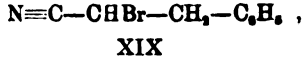
XVI



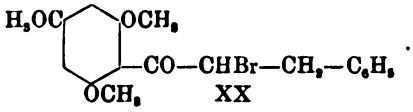
XVII



XVIII



XIX



XX

Die Konstitution des hydrierten Produktes (XVI) ließ sich durch alkalische Reduktion mit Zinkstaub festlegen. Unter glatter Ringöffnung entsteht das unlängst beschriebene [2-Oxy-4,6-dimethoxy-phenyl]-[β-(3',4'-dimethoxyphenyl)-äthyl]-keton[1] (XVII). Die Wechselwirkung (von XVI) mit Phenylhydrazin verläuft nicht einfach, wie das in ähnlichen Fällen schon K. v. Auwers und W. Müller[2]) beobachtet haben. Es entsteht das Gemisch der Einwirkungsprodukte von einem und zwei Molekülen Phenylhydrazin.

Aus 3,4-Dimethoxybenzyl-cumaranon (XVIII), das durch Kondensation von Cumaranon und Veratrumaldehyd sowie nach-

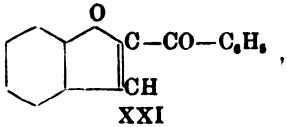
[1]) B. 56, 2117 (1923). [2]) B. 50, 1149, 1585 (1917).

Digitized by Google

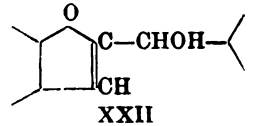
folgende Hydrierung mit Nickel bereitet wurde, entsteht dagegen glatt das erwartete mono-Phenylhydrazon.

Ein anderer Weg zur Synthese von 1-Benzyl-cumaranonen wurde mit folgenden Versuchen begangen. Das von E. Fischer[1]) beschriebene Phenyl-brom-propionylchlorid wird in das Amid, dieses in das Nitril (XIX) übergeführt. Auch hier kann die Kondensation nach K. Hoesch auf den Phloroglucin-trimethyläther angewendet werden. An dem so entstehenden ω-Brom-ω-benzyl-trimethyl-phloracetophenon (XX) läßt sich ebensowenig wie am ω-Brom-phloracetophenon-trimethyläther (XIV; X=Br) der Ringschluß mit Kaliumacetat erzwingen, wie wir anfangs unter dem Einfluß der Arbeit von Dumont und Tambor erwarteten. Wir zweifeln nicht, daß er gelingt, wenn zuvor mit Aluminiumbromid ein Methyl abgespalten wird. Wir haben den Versuch nicht ausgeführt, da wir auf dem oben beschriebenen Wege einfacher zu den gewünschten Cumaranonen gelangten.

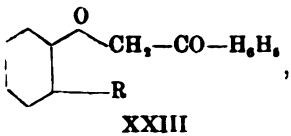
Durch die Feststellung[2]), daß das Catechin und die ihm zugehörenden Gerbstoffe Glieder bilden in der Reihe von Oxydationsprodukten, die vom α,γ-Diphenylpropan über das Phloretin, die natürlichen Chalkone, die Anthocyanidine, Flavanone und Flavone bis zu den Flavonolen vom Typus des Quercetins führen, hat das große Gebiet der Cumaran- und Flavan-derivate ein erneutes Interesse gewonnen. Wir teilen im folgenden eine Anzahl von gesonderten Beobachtungen und Synthesen mit, die auf diesem Gebiete liegen.



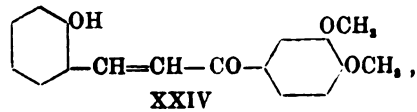
XXI



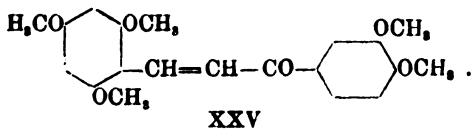
XXII



XXIII



XXIV



XXV

---

[1]) B. 27, 3062 (1904).

[2]) K. Freudenberg, B. 53, 1416 (1920).

Digitized by Google

Versuche, die Herr H. Hess ausgeführt hat, gehen vom 1-Benzoyl-cumaron (XXI) aus, das mit Aluminiumamalgam glatt zu dem Cumaronyl-phenyl-carbinol (XXII) hydriert werden konnte. Inzwischen sind R. Stoermer, C. W. Chydenius und E. Schinn[1]) zu dem gleichen Carbinol gelangt, und wir können ihre Ergebnisse bestätigen. Wegen der von uns erzielten günstigen Ausbeute und weil jede Variation für die in Angriff zu nehmenden methylierten Derivate von Bedeutung werden kann, teilen wir unser abweichendes Darstellungsverfahren weiter unten mit.

Einer merkwürdigen Bildung von Benzoyl-cumaron (XXI) ist Herr O. Huber begegnet, als im o-(Benzoyl-methoxy)-benzylalkohol (Phenacyl-saligenin, XXIII; R=CH_2OH) der Ringschluß erzwungen werden sollte. Bei der Vakuumdestillation des Saligeninderivates entsteht unter Kondensation und Dehydrierung das Benzoyl-cumaron (XXI); ob der Wasserstoff als solcher entweicht oder in einer Nebenreaktion verbraucht wird haben wir nicht festgestellt. Bemerkenswert ist, daß weder das Phenacylsaligenin noch sein Bromid (XXIII; R=CH_2Br) zum normalen Ringschlusse neigen. Auch der Versuch, das Phenacylderivat des Phenols mit Methylal zum Ringschluß zu bringen, schlug fehl. In diesem Zusammenhang wurde auch das Phenacylderivat des Resorcin-monomethyläthers, das 1-(Benzoyl-methoxy-)3-methoxybenzol hergestellt und ein neues Verfahren zur Darstellung des 4-Brom-veratrols ausgearbeitet.

Herr W. Stoll hat das (2-Oxystyryl)-(3′,4′-dimethoxy-phenyl)-keton (XXIV) als Benzoylderivat zum gesättigten Keton hydriert und schließlich das (2,4,6-Trimethoxy-styryl)-(3′,4′dimethoxy-phenyl)-keton (XXV) nebst dem zugehörigen gesättigten Keton hergestellt. Bei dieser Gelegenheit wurde beobachtet, daß Acetoveratron in wäßriger Lösung mit verdünnter Tanninlösung einen dicken milchigen Niederschlag liefert.[2])

Versuche.

p-Toluolsulfo-tetramethyl-l-epicatechin (*I*) (H. Fikentscher).

Die Darstellung schließt sich an die des entsprechenden d-Catechin-derivates (gleichfalls Formel I) an.[3]) 10 g reines

[1]) B. **57**, 72 (1924); vgl. Rap, G. **25**, II 285.

[2]) Vgl. K. Freudenberg, Houben-Weyl, Methoden, 2. Aufl. Bd. III, 761 (1923).

[3]) A. **436**, 286 (1924).

Digitized by Google

Tetramethyl-l-epicatechin werden mit 8 g Toluolsulfochlorid in 20 ccm wasserfreiem Pyridin gelöst und 40 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Zu langes Erwärmen vermindert die Ausbeute auf Kosten eines tief rot gefärbten, wasserlöslichen Nebenproduktes, dessen Untersuchung auf anderm Wege in Angriff genommen ist. Nach dem Erkalten erstarrt die Reaktionsmasse zu einem hellbraun gefärbten Krystallkuchen der Umsetzungsprodukte (Toluolsulfokörper und Pyridinhydrochlorid). Sie wird in Alkohol und Äther aufgenommen, die Ätherschicht mehrmals mit Wasser und — zur vollständigen Entfernung des Pyridins — mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Dabei krystallisiert meist schon die Hauptmenge des in reinem Äther ziemlich schwer löslichen Toluolsulfo-tetramethyl-l-epicatechins aus. Es kann aus der 80fachen Menge Äthylalkohol oder besser durch Auflösen in wenig Chloroform und Fällen mit Methylalkohol in langen, weißen Nadeln erhalten werden, die sich im Tageslicht allmählich rot färben und unscharf zwischen 165° und 168° unter Rotfärbung schmelzen. Ausbeute 80 Proc. der Theorie.

0,1670 g Subst.: 0,3800 g CO_2, 0,0853 g H_2O. — 8,867 mg Subst.: 4,209 mg $BaSO_4$.

$C_{26}H_{32}O_8S$ (500,4)	Ber. C 62,36	H 5,64	S 6,41
	Gef. „ 62,10	„ 5,71	„ 6,52.

$[\alpha]_D^{17,7}$ in Acetylentetrachlorid (3,5 Proc.) = — 16,9°.

Tetramethyl-anhydro-epicatechin (VI?).

4 g Toluolsulfo-tetramethyl-l-epicatechin werden mit 20 ccm wasserfreiem Hydrazin 1 Stunde gekocht. Die in Hydrazin unlöslichen Krystalle des Toluolsulfokörpers gehen über in ein hellgelb gefärbtes Öl, das nur teilweise im Hydrazin gelöst wird und sich größtenteils am Boden des Gefäßes abscheidet. Durch Abkühlen in Eis erstarrt das Öl krystallinisch und kann nach Abgießen der Hydrazinlauge durch Umkrystallisieren aus Äthylalkohol in schönen Nadeln erhalten werden. Ausbeute etwa 70 Proc. der Theorie. Durch Reinigung mit Tierkohle werden die derben Krystalle rein weiß und zeigen den Schmelzp. 119°. Der Körper enthält keinen Stickstoff und Schwefel und ist unlöslich in wäßrigen Säuren und Alkalien.

Digitized by Google

Er löst sich leicht in Benzol, Chloroform und heißem Alkohol, mäßig in Äther, kaltem Alkohol, sehr schwer in Ligroin.

0,1622 g Subst.: 0,4120 g CO_2, 0,0872 g H_2O. — 2,561 mg Subst.: 7,215 mg AgJ.

$C_{19}H_{20}O_5$ (328,3)	Ber. C 69,49	H 6,14	OCH_3 37,81
	Gef. „ 69,30	„ 6,01	„ 37,23.

Dieses Produkt ist verschieden von der isomeren Substanz, die aus Tetramethyl-toluolsulfo-catechin mit Chinolin entsteht und zu der die britischen Autoren vom Tetramethyl-d-catechin aus über das Chlorid durch Erhitzen in Pyridin gelangt sind. Wir fanden den Schmelzpunkt dieses Präparates bei 136°; die Mischprobe mit dem Epiderivat schmolz bei etwa 114°. Beide sind in Acetylen-tetrachlorid inaktiv. Es gelang uns nicht, das bei 119° schmelzende Präparat durch Erhitzen mit Pyridin, dem etwas Pyridinhydrochlorid zugesetzt war, in das Isomere umzulagern und auch dieses wird durch kochendes Hydrazin nicht verändert.

Bei dem Versuch, das Tetramethyl-anhydro-epicatechin über das Chlorid zu bereiten, wurde beobachtet, daß bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf eine Benzollösung von Tetramethyl-l-epicatechin ein roter, flockiger Niederschlag entsteht, der sich aus Methylalkohol umkrystallisieren läßt, in Wasser löslich ist und beim Zusatz von Säuren in feinen, roten Nadeln ausgeschieden wird. Er löst sich in heißer Alkalilauge mit gelber Farbe, wird aber dabei verändert. Mit Pyridin liefert er keinen der beiden Anhydro-tetramethyläther. Unsere Verbindung ist verschieden von einer als Oxoniumsalz angesprochenen Substanz der britischen Autoren. Wir erhalten unser Oxoniumsalz auch durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Benzollösung des Tetramethyl-anhydro-epicatechin.

Tetramethyl-desoxy-epicatechin (VII?).

1 g Tetramethyl-anhydro-epicatechin wird in 50 ccm Eisessig gelöst und in der Schüttelente mit 0,5 g Platin hydriert. Die Wasserstoffaufnahme beträgt etwa 75 ccm, erfolgt anfangs rasch und ist nach 2 Stunden beendet. Die Lösung wird vom Platin abfiltriert und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach einigen Stunden hat sich ein fein krystallinischer, weißer Niederschlag abgeschieden, der mehrmals aus Äthylalkohol umkrystallisiert wird. Ausbeute 0,6 g. Die großen, durchsichtigen Krystallblättchen schmelzen bei 112°, und ergeben mit dem Ausgangsmaterial eine starke Schmelzpunktsdepression.

Digitized by Google

5,165 mg Subst.: 13,110 mg CO_2, 3,270 mg H_2O.

$C_{19}H_{22}O_5$ (330,3)	Ber. C 69,06	H 6,72.
	Gef. „ 69,24	„ 7,08.

Phloroglucin-trimethyläther aus Phloroglucin-dimethyläther.

2 g Phloroglucin-dimethyläther wurden mit 10 g Baryumoxyd und 10 g reiner Kieselgur innig gemischt und im Anschützkolben im Metallbade allmählich auf 280° erhitzt. Das Destillat wurde durch Wasserdampfdestillation gereinigt und der fest sich abscheidende Trimethyläther als solcher und als Dibromid charakterisiert. Ausbeute 0,2 g. Tetramethylcatechin verhält sich ebenso.

Diphenylpropanderivate (O. Huber).

Durch Reduktion von Tetramethyl-d-catechin und nachherige Methylierung haben St. v. Kostanecki und V. Lampe[1]) das Pentamethoxydiphenylpropan gewonnen. Sie gaben den Schmelzp. 83—84° an, und tatsächlich hat das nach ihrer Vorschrift hergestellte Produkt diesen oder einen noch tieferen Schmelzpunkt. Es wurde jedoch schon in der ersten Arbeit[2]) über diesen Gegenstand darauf hingewiesen, daß dieses Rohprodukt weiter aus Ligroin mit Tierkohle und Tonerde (die übrigens nicht nötig ist), dann aus Alkohol umkrystallisiert werden muß. Es schmilzt alsdann bei 87—88°. Später[3]) haben wir zur letzten Krystallisation Methylalkohol empfohlen. Wir haben früher[4]) hervorgehoben, daß das methylierte Reduktionsprodukt unverändert destilliert werden kann, zur Reinigung haben wir die Destillation jedoch nicht empfohlen. Da Herr M. Nierenstein[5]) auch jetzt noch an unserer Vorschrift (Reinigung durch Krystallisation) vorübergeht, scheint uns dieser Hinweis nötig.

Es gelingt übrigens leicht, aus dem früher beschriebenen p-Nitrobenzoat des Tetramethoxy-oxy-diphenylpropans (XI; R= $CO.C_6H_4NO_2$)[6]), das aus Catechin wie aus Epicatechin (Mischprobe) gewonnen wird[7]), durch direkte Methylierung zum reinen Pentamethoxy-diphenylpropan (XI; R = CH_3) zu gelangen.

2 g Nitrobenzoesäureester werden in 40 ccm siedendem Methylalkohol suspendiert, mit 5 ccm Dimethylsulfat vermischt und sofort mit 5 ccm 50-proc. Kalilauge in kleinen Portionen versetzt. Aus der erkalteten Reaktionsmasse fällt Wasser den

[1]) B. **40**, 720 (1907).

[2]) B. **53**, 1427 (1920); ferner B. **54**, 1208 (1921). Daselbst eine kleine Modifikation des Reduktionsverfahrens. Zur Darstellung des Tetramethylcatechins s. B. **56**, 1191 (1923).

[3]) B. **55**, 1941 (1922). [4]) B. **53**, 1427 (1920).

[5]) Am. Soc. **46**, 2100 (1924). [6]) B. **56**, 2129 (1923).

[7]) Also sowohl aus „Gambir-" wie aus „Acacatechin".

Digitized by Google

Äther, der nach einmaliger Krystallisation aus Methylalkohol den richtigen Schmelzp. 87—88° hat. Die Mischprobe mit dem erneut hergestellten synthetischen Pentamethoxy-α,γ-diphenylpropan zeigt keine Depression.

Der schon früher beschriebene Tetramethyl-äthyl-äther (XI; R=C_2H_5)[1]) wird zweckmäßig zweimal aus sehr wenig Methylalkohol, zweimal aus wenig Amylalkohol und dann wieder aus Methylalkohol umkrystallisiert. Das synthetische Produkt, das aus Catechin hergestellte, sowie das Gemisch beider schmelzen bei 50°, wie wir uns durch Wiederholung der früheren Versuche nochmals überzeugt haben. Herr Nierenstein sollte wenigstens unsere Synthese nacharbeiten, bevor er die Übereinstimmung unserer Präparate bestreitet.

1,3,5-Trimethoxy-ω-chloracetophenon (XIV; X = Cl) (M. Harder).

6 g Trimethyl-phloroglucin und 3 g Chloracetonitril werden in 40 ccm trockenem Äther aufgelöst. In diese Lösung wird ein gut getrockneter Salzsäurestrom eingeleitet. Nach etwa einer halben Stunde beginnen sich die ersten Krystalle auszuscheiden und nach weiteren anderthalb Stunden ist der Äther größtenteils mit fortgerissen und das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt. Nach einigen Stunden nimmt man dieses ausgeschiedene Imidchlorid in 140 ccm Wasser auf und schüttelt zur Entfernung von unverändertem Ausgangsmaterial mit Äther aus. Zur Gewinnung des Ketons wird die vom Äther getrennte wäßrige Lösung auf dem Wasserbade $^1/_2$ Stunde erhitzt. Die gelbe Farbe der Lösung verschwindet und das Trimethoxychloracetophenon fällt zuerst als schweres Öl aus, das in der Kälte sofort zu derben Krystallen erstarrt. Diese schmelzen nach Umkrystallisation aus Alkohol bei 95—96°. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 80 Proc. der Theorie.

0,1488 g Subst.: 0,2935 g CO_2, 0,0728 g H_2O.

$C_{11}H_{13}O_4Cl$ (244,62)	Ber. C 53,99	H 5,35
	Gef. „ 53,81	„ 5,47.

1,3,5-Trimethoxy-ω-bromacetophenon (XIV; X = Br).

Das Trimethoxy-bromacetophenon wird entsprechend dem Trimethoxy-chloracetophenon dargestellt. Statt 3 g Chloracetonitril kommen 5 g Bromacetonitril zur Anwendung. Der Chlor-

[1]) B. 56, 2129 (1923).

Digitized by Google

wasserstoff muß durch Bromwasserstoff ersetzt werden, da sonst eine teilweise Substitution des Broms durch Chlor eintritt, wie die Analysen ergaben. Umkrystallisiert schmilzt der Körper bei 86°.

2,31 mg Subst.: 5,677 mg AgJ.

$C_{11}H_{13}O_4Br$ (289,08) Ber. CH_3O 32,20 Gef. CH_3O 32,48.

Das Keton wird durch alkoholisches Kaliumacetat nicht zum Ringschluß gebracht. Das von Dumont und Tambor als Trimethoxy-bromacetophenon angesprochene, bei 126° schmelzende Produkt ist ein Gemisch der beiden folgenden Substanzen.

1,3-Dimethoxy-5-oxy-6-chloracetophenon. (XV; X = Cl)

3 g Trimethoxy-chloracetophenon und 3 g Aluminiumchlorid werden fein gepulvert, innig miteinander gemischt und im Ölbade langsam erhitzt. Sobald eine Badtemperatur von 120° erreicht ist, tritt die Reaktion unter starker Entwicklung von Chlorwasserstoff ein. Die ganze Masse setzt sich augenblicklich unter Braunfärbung um. Man läßt noch $^1/_4$ Stunde im Ölbade bei 120° und zersetzt nach der Abkühlung das überschüssige Aluminiumchlorid vorsichtig mit kleinen Eisstückchen. Der Niederschlag wird abfiltriert und im Mörser kräftig mit Methylalkohol verrieben, wobei ein Teil mit braunroter Farbe in Lösung geht. Das Hauptprodukt bleibt dabei als schwach gelb gefärbte krümelige Masse zurück, die aus Methylalkohol in farblosen Krystallen krystallisiert. Schmelzp. 144—146°. Ausbeute 89 Proc. der Theorie.

0,1643 g Subst.: 0,3126 g CO_2, 0,0743 g H_2O.

$C_{10}H_{11}O_4Cl$ (230,6)	Ber. C 52,06	H 4,81
	Gef. „ 51,91	„ 5,06.

Friedländer und Schnell[1]) haben dasselbe Dimethylphloracetophenon-chlorid nach Friedel und Crafts dargestellt. Sie erhielten aus Alkohol fast farblose Nadeln vom Schmelzp. 142—144°. Doch ist diese Darstellung viel mühsamer, und die Ausbeute ist bei weitem nicht so gut.

1,3-Dimethoxy-5-oxy-bromacetophenon (XV, X = Br).

Zur Entmethylierung von Trimethoxy-bromacetophenon (3,5 g) muß Aluminium*bromid* (6 g) angewendet werden, da bei Verwendung von Aluminium*chlorid* das Brom zum Teil durch Chlor ersetzt wird. Die Temperatur

[1]) B. **30**, 2153 (1897).

Digitized by Google

darf nur sehr langsam erhöht werden, um eine allzu heftige Reaktion zu vermeiden. Bei 70° tritt eine recht lebhafte Bromwasserstoffentwicklung ein. Im übrigen ist die Darstellungsweise entsprechend der des Dimethoxy-oxy-chloracetophenons. Schmelzp. 130—131°.

4,325 mg Subst.: 7,462 mg AgJ.
$C_{10}H_{11}O_4Br$ (275,06) Ber. CH_3O 22,56 Gef. CH_3O 22,80.

Auch dieses 1,3-Dimethoxy-5-oxy-6-bromacetophenon vom Schmelzp. 130—131° erwies sich nicht identisch mit dem von Dumont und Tambor als α-Bromphloracetophenon-trimethyläther vom Schmelzp. 126° beschriebenen Körper. Es lag die Vermutung nahe, daß dieser durch teilweise Substitution des Broms durch Chlor durch den Einfluß von Aluminiumchlorid verunreinigt ist. Denn wenn man die Vorschrift von Dumont und Tambor befolgt, aber bei der Synthese nach Friedel und Crafts Aluminium*bromid* verwendet, so erhält man das eben beschriebene bromierte Keton vom Schmelzp. 130—131°.

4,918 mg Subst.: 8,445 mg AgJ.
$C_{10}H_{11}O_4Br$ (275,06) Ber. CH_3O 22,56 Gef. CH_3O 22,69.

Versuche, das Dimethoxy-oxy-halogen-acetophenon nach Hoesch aus Dimethyl-phloroglucin und Halogen-acetonitril direkt darzustellen, führten zu einem Gemisch von o- und p-Dimethoxy-halogen-acetophenon, aus dem kein einheitliches Produkt erhalten werden konnte.

1,3-Dimethoxy-cumaranon (XIII).

Das Dimethoxy-cumaranon wurde sowohl von Friedländer und Schnell[1]) als auch von Dumont und Tambor[2]) bereitet. Die folgende Darstellung lehnt sich an die Vorschrift der letzteren an. Zu 6 g Dimethoxy-oxy-chloracetophenon werden 200 ccm absoluter Alkohol gegeben, wobei ein großer Teil anfangs ungelöst bleibt. Nach Zugabe von 6,5 g entwässertem Kaliumacetat wird 4 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung wird noch heiß vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid abfiltriert. Nach einiger Zeit scheidet sich beim Abkühlen Dimethoxy-cumaranon in schwach gelb gefärbten Nadeln ab, die durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle farblos werden. Ausbeute 95 Proc. der Theorie an nahezu reinem Produkt vom Schmelzp. 134°. Die reine Substanz schmilzt 3° höher.

3,4,1',3'-Tetramethoxy-benzal-cumaranon (XII)

wird dargestellt nach der Vorschrift von Dumont und Tambor[3]) durch Kondensation von Dimethoxy-cumaranon mit Veratrumaldehyd.

[1]) B. 30, 2153 (1897).
[2]) B. 43, 1969 (1901).
[3]) B. 43, 1970 (1910).

Digitized by Google

3,4,1',3'-Tetramethoxy-benzyl-cumaranon (XVI).

Die Hydrierung der Doppelbindung erfolgt auf katalytischem Wege, und zwar hat sich das Verfahren von C. Kelber[1]), Verwendung von Nickel auf Kieselgur, am geeignetsten erwiesen. 14 g sehr gut getrocknetes Nickelcarbonat werden mit 30 g Kieselgur durch mehrmaliges Aufschlämmen in Wasser innig vermischt. Die gut getrocknete, fein gepulverte Masse wird in einer 60 cm langen, 3 cm weiten Röhre im Wasserstoffstrom 2 Stunden auf 450—500° erhitzt.

Die Hydrierung wird in der von Skita beschriebenen Apparatur bei 50° ausgeführt. Auf 10 g Substanz werden 250 ccm Alkohol, 150 ccm Wasser und 20 g Kontaktmasse verwendet. Sobald die zuvor gelb gefärbte Lösung farblos wird, ist die Hydrierung beendet. Bei wirksamem Katalysator ist dies etwa nach 1 Stunde der Fall. Die Flüssigkeit wird mit der Nickel-Kieselgurmasse einmal aufgekocht und heiß abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingeengt; sobald der Alkohol zum größten Teil abdestilliert ist, krystallisiert das Tetramethoxy-benzyl-cumaranon in farblosen Nadeln aus, die sich aus Methylalkohol umkrystallisieren lassen. Die Ausbeute ist quantitativ. Schmelzp. 136°. Wegen der großen Zahl der Methylgruppen empfiehlt es sich, die Substanz in einer mit Bleichromat beschickten Röhre zu verbrennen.

0,1855 g Subst.: 0,4485 g CO_2, 0,0972 g H_2O.

$C_{19}H_{20}O_6$ (344,26)	Ber. C 66,26	H 5,85.
	Gef. „ 65,96	„ 5,86.

Das Tetramethoxy-benzyl-cumaranon ist im Hochvakuum destillierbar und zwar geht es bei einem Druck von $1^1/_2$ mm zwischen 210° und 220° über. Es verhält sich in dieser Beziehung dem Tetramethyl-d,l-catechin ähnlich, das beim gleichen Druck zwischen 220° und 230° überdestilliert.

Wie schon erwähnt, verläuft die Einwirkung von Ketonreagenzien auf substituierte Cumaranone häufig kompliziert.[2]) Auch wir beobachteten mit Phenylhydrazin keine einfache Umsetzung.

0,4 g Tetramethoxy-benzyl-cumaranon werden mit 20 ccm Alkohol in der Wärme gelöst und nach Zugabe von 0,2 g Phenylhydrazin und dem gleichen Volumen 50 Proc. Essigsäure 8 Stunden bei 70° auf dem Wasserbade stehen gelassen. Die anfangs fast farblose Lösung wird im Verlaufe der Zeit gelb, und allmählich scheidet sich das Reaktionsprodukt in Krystallbüscheln ab. Aus sehr viel Methylalkohol läßt es sich umkrystallisieren.

[1]) B. 49, 61 (1916). [2]) K. v. Auwers und W. Müller, a. a. O.

Digitized by Google

Schmelzp. 176°. Die Analysenergebnisse stimmen aber nicht auf das normale Phenylhydrazon:

4,805 mg Subst.: 0,3557 ccm N (23°, 750 mm). — 4,718 mg Subst.: 0,3528 ccm N (20,5°, 749 mm). — 4,193 mg Subst.: 0,3136 ccm N (20°, 742 mm). — 3,8 mg Subst.: 6,415 mg AgJ. — 4,982 mg Subst.: 8,26 mg AgJ.

Monophenylhydrazon

$C_{25}H_{26}O_5N_2$ (434,4) Ber. N 6,45 CH_3O 28,57.

Phenylosazon

$C_{31}H_{32}O_5N_4$ (540,5) Ber. N 10,37, CH_3O 22,96,
Gef. „ 8,42, 8,5 7,8,50 „ 22,31, 21,91.

Es liegt also das Gemisch der Einwirkungsprodukte von einem und von 2 Molen Phenylhydrazin vor.

Die Reduktion der Carbonylgruppe zum Carbinol stößt auf große Schwierigkeiten, so daß es bis jetzt noch nicht gelungen ist, ein einheitliches, gut definiertes Endprodukt zu erhalten. Die besten Resultate erzielte man mit amalgamiertem Aluminium[1]) in fast neutraler Lösung.

Die Lösung von 1 g Tetramethoxy-benzyl-cumaranon in 60 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser wird mit 5 g amalgamiertem groben Aluminiumgrieß versetzt und zwischen 30° und 40° turbiniert. Höhere Temperatur führt zu einem öligen Endprodukt. Nach etwa 3stündigem Turbinieren erwärmt man das Ganze beinahe bis zum Kochen und filtriert rasch vom unveränderten Aluminiumgrieß ab. Während des Erkaltens bilden sich bereits farblose silberglänzende Nädelchen, die aus Methylalkohol umkrystallisierbar sind. Schmelzp. 127—128°. In der Mutterlauge befindet sich ein Gemisch dieser Substanz mit dem Ausgangsmaterial.

Das Reaktionsprodukt lieferte Analysenwerte, die auf die Anlagerung von 4 Atomen Wasserstoff schließen lassen (Kernhydrierung?).

0,1965 g Subst.: 0,4732 g CO_2, 0,1213 g H_2O.

$C_{19}H_{24}O_6$ (348,29) Ber. C 65,49 H 6,94
Gef. „ 65,70 „ 6,91.

Der Acetylierungsversuch verlief ergebnislos. Immerhin ist beachtenswert, daß die Substanz mit Schwefelsäure und Eisenchlorid die Farbenreaktion des Tetramethyl-catechins zeigt.

Die alkalische Reduktion mit Zinkstaub führte unter Ringaufspaltung zum Hydrochalkon (XVII). 1 g Tetramethoxy-

[1]) B. 28, 1323 (1895).

Digitized by Google

benzyl-cumaranon wurde mit 3 g Ätznatron in 40 ccm Alkohol gelöst und 7 Stdn. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt, während der Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen wurde. Die alkalische Lösung wurde heiß vom Zinkstaub abfiltriert und mit Wasser versetzt, wobei eine kleine Fällung eintrat. Erst durch Einleiten von Kohlensäure fiel ein krystalliner Niederschlag aus; dreimal aus Methylalkohol umkrystallisiert, zeigten die Krystalle den Schmelzp. 127° des Oxy-tetramethylhydrochalkons.[1]) Die Mischprobe ergab keinerlei Depression.

3,4-Dimethoxy-benzal-cumaranon.

Zur Kondensation werden 3 g Cumaranon[2]) und 4 g Veratrumaldehyd bei 50—60° in Alkohol gelöst. Nach langsamem, tropfenweisem Hinzufügen von 3 ccm konz. Salzsäure zu der erwärmten Lösung tritt sofort eine tiefe Rotfärbung ein und das gelb gefärbte Kondensationsprodukt scheidet sich ab. Aus viel Methylalkohol läßt es sich umkrystallisieren. Schmelzp. 150°.

0,1033 g Subst.: 0,2736 g CO_2, 0,0463 g H_2O.

$C_{17}H_{14}O_4$ (282,20)	Ber. C 72,32	H 5,00
	Gef. „ 72,26	„ 5,02.

3,4-Dimethoxy-benzyl-cumaranon (XVIII).

Die Anlagerung von 1 Mol Wasserstoff an die Doppelbindung erfolgt auf katalytischem Wege, und zwar sowohl mit Platin als auch mit Nickel als Katalysator. Da mit Platin unregelmäßige Ergebnisse erzielt und häufig Gemische mit zu weit hydrierten Substanzen erhalten wurden, ist Nickel vorzuziehen.

Eine heiße Lösung von 1 g 3,4-Dimethoxy-benzal-cumaranon in 60 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser wird mit 3 g Katalysatormasse in der Schüttelente (Inhalt 250 ccm) reduziert. Als Lösungsmittel wurde zuerst wäßriges Aceton, später wäßriger Alkohol angewendet. Nach Beendigung der Reaktion wird filtriert, mit Äther aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet. Aus der konzentrierten ätherischen Lösung krystallisieren hellgelbe Nadeln, die ihre Farbe auch bei wiederholter Krystalli-

[1]) B. 56, 2129 (1923). Dieser Versuch wurde von H. Fikentscher ausgeführt.

[2]) Fries und Pfaffendorf, B. 43, 215 (1912).

Digitized by Google

sation aus Methylalkohol mit Tierkohle nicht verlieren. Schmelzpunkt 78—79°. Ausbeute 50 Proc.

Zum Nachweis der Ketogruppe wurde das *Phenylhydrazon* dargestellt: In 10 ccm Alkohol wurden 0,35 g 3,4-Dimethoxy-benzyl-cumaranon gelöst und 0,2 g Phenylhydrazin und das gleiche Volumen 50 Proc. Essigsäure zugesetzt. Im Verlaufe von 2 Tagen schieden sich bei Zimmertemperatur gelb gefärbte Krystalle ab, die nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol farblos wurden und den Schmelzp. 171° zeigten. Die Stickstoffbestimmung ergab erst nach Zugabe von Kaliumchlorat richtige Werte.

4,565 mg Subst.: 0,3008 ccm N (22°, 751 mm).
Monophenyl-hydrazon $C_{23}H_{22}O_3N_2$ (374,32) Ber. N 7,49 Gef. N 7,53.

β-Phenyl-α-brompropionylamid.

Das roh gewonnene Phenylbrompropionylchlorid[1]) wird ohne vorherige Destillation unter Eiskühlung in konzentriertes Ammoniak (25—28 Proc.) gegossen. Die Zugabe muß sehr langsam und unter ständigem Umschütteln erfolgen, da sonst die Umsetzung zu heftig vor sich geht. Es fällt sofort ein krümliger Niederschlag aus, wenn gut gekühlt wird und Ammoniak immer im Überschuß vorhanden ist. Man läßt das ganze Reaktionsprodukt in Eis über Nacht stehen. Die scharf abgesaugte Masse wird mit 2-proc. Natronlauge gut durchgerührt, filtriert und im Exsiccator getrocknet. Ausbeute 75 Proc. der Theorie. Die Substanz läßt sich aus Benzol umkrystallisieren. Schmelzp. 127°. Sie enthält Brom und Stickstoff.

0,1378 g Subst.: 7,2 ccm N (15°, 751 mm). — 0,1385 g Subst.: 7,37 ccm N (16°, 752 mm).

$C_9H_{10}ONBr$ (228,05) Ber. N 6,14 Gef. N 6,12, 6,22.

β-Phenyl-α-brompropio-nitril (XIX).

10 g Phenyl-brom-propionylamid werden ungefähr in der doppelten Gewichtsmenge Thionylchlorid gelöst. Das Thionylchlorid muß wegen der anfangs heftigen Gasentwicklung langsam zugegeben werden. Hernach wird die Lösung noch zehn Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt, wobei Salzsäure-Schwefeldioxyddämpfe entweichen. Nach Beendigung der Umsetzung wird das dunkel gefärbte Öl einer Vakuum-

[1]) E. Fischer, B. 37, 3062 (1904).

Digitized by Google

destillation unterworfen. Nach einem kleinen Vorlauf destilliert die Hauptmenge unter einem Druck von 10 mm bei 130—135° über. Das Destillat ist noch stark gelbrot gefärbt. Nach einer nochmaligen Destillation ist das Phenyl-brom-propionitril ein nur noch schwach gelb gefärbtes Öl, das den charakteristischen Nitrilgeruch aufweist.

0,1521 g Subst.: 8,6 ccm N (19°, 745 mm).

C_9H_8NBr (210,04) Ber. N 6,67 Gef. N 6,48.

ω-Brom-ω-benzyl-trimethyl-phloracetophenon (XX).

Zu einer Lösung von 0,8 g Trimethyl-phloroglucin und 1 g Phenyl-brom-propionitril in 6 ccm absolutem Äther fügt man 1 g gepulvertes Chlorzink und leitet während 3 Stunden einen gut getrockneten langsamen Salzsäurestrom ein, wobei das Lösungsmittel allmählich verjagt wird. Man läßt den Rückstand über Nacht stehen und nimmt ihn mit 100 ccm Wasser auf. Um das unveränderte Ausgangsmaterial zu entfernen, wird die wäßrige Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Nach Neutralisation mit Ammoniak wird das Ketimidsalz durch $^1/_2$stündiges Kochen auf dem Wasserbade zum Keton verseift. Der krümlige Niederschlag wird nach dem Erkalten abfiltriert. An Rohprodukt gewinnt man 0,8 g = 45 Proc. der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig werden farblose Krystalle erhalten vom Schmelzp. 101—102°, die sich an ihrer Oberfläche aber bald wieder gelb färben.

0,1477 g Subst.: 0,3074 g CO_2, 0,0696 g H_2O. — 3,925 mg Subst.: 1,955 mg AgBr.

$C_{18}H_{19}O_4Br$ (379,16) Ber. C 56,99 H 5,05 Br 21,08
Gef. „ 56,78 „ 5,27 „ 21,20.

1-Benzoyl-cumaron [XXI[1]), H. Hess].

12,2 g Salicylaldehyd und 20,0 g Bromacetophenon werden in absolutem Alkohol (20 ccm) mit 13,8 g Kaliumcarbonat $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die Reaktionsmasse wird in viel Wasser gegossen und das ausfallende Benzoyl-cumaron nach der Trocknung im Vakuum destilliert. Ausbeute 92—95 Proc. der Theorie. Schmelzp. 91°.

[1]) Rap, G. 25, II, 285 (1895); R. Stoermer, C. W. Chydenius u. E. Schinn, B. 57, 72 (1924).

Digitized by Google

Cumaronyl-phenyl-carbinol [XXII].[1])

Man löst unter Erwärmen 6 g des Ketons in 200 ccm 80-proc. Alkohol, fügt 18 g Aluminiumamalgam[2]) hinzu und reduziert unter Turbinieren 4 bis 5 Stunden bei 40—50°. Man saugt in der Wärme das Aluminiumhydroxyd ab, wäscht es mehrmals mit heißem Alkohol aus und verdünnt das alkoholische Filtrat mit Wasser auf das vierfache Volumen. Das Carbinol fällt erst ölig, erstarrt aber bald. Ausbeute 5,2 g. Es wird aus Alkohol oder Ligroin umkrystallisiert. Schmelzp. 76°.

Es zeigt die von Stoermer und seinen Mitarbeitern angegebenen Eigenschaften, färbt sich mit konz. Schwefelsäure tief rotbraun und ist wie das Benzoylcumaron mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. Die Hydroxylgruppe läßt sich nach Zerewitinoff in Anisol nachweisen. 0,1765 g Subst. gaben 18,5 ccm Methan (17°, 756 mm, davon abzuziehen 3 mm Dampfspannung des Anisols).

Ber. OH 7,58 Gef. OH 7,46.

o-(Benzoyl-methoxy)-benzylalkohol [*Phenacyl-saligenin*[3]), XXIII, $R = -CH_2OH$] (O. Huber).

Molekulare Mengen von Salicylalkohol und Kaliumcarbonat werden mit so viel Aceton übergossen, daß ein dicker Brei entsteht.[3]) Die Bildung des Kaliumsalzes gibt sich an einer schmutzigen Färbung des Gemisches zu erkennen. Um die Salzbildung zu beenden, wird auf dem Wasserbad bis zum Sieden des Acetons erwärmt. Darauf wird die berechnete Menge ω-Brom-acetophenon beigefügt und das Gemisch $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Umsetzung wird das Reaktionsprodukt in angesäuertes Wasser gegossen. Das ausgeschiedene Öl erstarrt nach kurzer Zeit. Die Masse wird auf einem Tonteller getrocknet. Nachdem man das Rohprodukt 3—4 mal mit kaltem Tetrachlorkohlenstoff verrieben hat, wird es aus 70-proc. Methylalkohol umkrystallisiert. Der größte Teil der harzigen Nebenprodukte bleibt beim Erhitzen mit verdünntem Methylalkohol zurück. Zur vollständigen Reinigung wird das Phenacyl-saligenin in Methylalkohol kurze Zeit mit Tierkohle gekocht und nach der Filtration mit Wasser bis zur eben beginnenden Trübung ver-

[1]) Stoermer, a. a. O.

[2]) H. Wislicenus u. L. Kaufmann, B. 28, 1323 (1895).

[3]) Vgl. Alkylierung von Phenolen nach L. Claisen u. K. Eisleb, A. 401, 29 (1914).

Digitized by Google

setzt. Das Phenacyl-saligenin krystallisiert dann in rein weißen, abgeschrägten Prismen, die zu strahlenförmigen Büscheln vereinigt sind. Schmelzp. 86—87°. Ausbeute an analysenreinem Produkt 50 Proc. Konz. Schwefelsäure nimmt den Körper allmählich mit tief weinroter Farbe auf.

0,3415 g Subst.: 0,9297 g CO_2, 0,1824 g H_2O. — 0,1580 g Subst.: 0,4298 g CO_2, 0,0846 g H_2O.

$C_{15}H_{14}O_3$ (242,2)	Ber. C 74,35	H 5,82
	Gef. „ 74,27, 74,21	„ 5,97, 5,99.

Sehr leicht löslich in Aceton, Essigester, Pyridin, Benzol, wenig in Methyl- und Äthylalkohol in der Kälte, viel in der Wärme, sehr schwer in Äther und Tetrakohlenstoff, unlöslich in Petroläther und Ligroin. Beim Erhitzen im Hochvakuum tritt bei etwa 120° Wasser aus. Bei etwa 160° destilliert Benzoylcumaron über, das in der Vorlage sofort erstarrt. Es wurde durch Analyse und Mischschmelzpunkt identifiziert. Auch in einer Wasserstoffatmosphäre verläuft die Reaktion ebenso.

o-(Benzoyl-methoxy)-benzylbromid (Bromid des Phenacyl-saligenins) (XXIII; R = $-CH_2Br$).

In die Lösung von 10 g Phenacyl-saligenin in 40 ccm Eisessig wird ohne Kühlung Bromwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nach kurzer Zeit erstarrt die Lösung zu einem festen Brei. Man läßt noch 2 Stunden verschlossen stehen und bringt den Krystallkuchen auf eine Nutsche. Das Bromid läßt sich aus Ligroin (70—130°) umkrystallisieren. Es krystallisiert in kräftig ausgebildeten weißen Nadeln. Man kann das Bromid auch rein erhalten, indem man es aus einer konz. Chloroformlösung durch trocknen Äther fällt. Schmelzp. 93°. Konz. Schwefelsäure löst mit tief dunkelroter Farbe. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Pyridin, ziemlich schwer in der Kälte in Methyl- und Äthylalkohol, Ligroin und Äther. Beim Umkrystallisieren in Methyl- oder Äthylalkohol wird das Bromatom durch Methoxyl oder Athoxyl ersetzt.

0,1581 g Subst.: 0,3417 g CO_2, 0,0614 g H_2O.

$C_{15}H_{13}O_2Br$ (305,1)	Ber. C 59,02	H 4,29
	Gef. „ 58,96	„ 4,34.

1-(Benzoyl-methoxy)-3-methoxy-benzol (Phenacyl-resorcin-monomethyläther).

Molekulare Mengen vom Resorcin-monomethyläther, Kaliumcarbonat und Bromacetophenon werden $1^1/_2$ Stunden in Aceton

Digitized by Google

erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser gefällt und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Prismen. Schmelzp. 85—86°.

0,1390 g Subst.: 0,3783 g CO_2, 0,0747 g H_2O.

$C_{15}H_{14}O_3$ (242,2)	Ber. C 74,35	H 5,82
	Gef. „ 74,25	„ 6,01.

4-Brom-veratrol.

Vom Guajacol ausgehend kann man erst methylieren und alsdann Brom einführen[1]) oder auch umgekehrt verfahren. Den hierzu nötigen 4-Brom-brenzcatechin-2-methyläther[2]) kann man durch Bromieren von Guajacol in Gegenwart von tertiärem Amin[3]) gewinnen. 12,4 g Guajacol werden in 20 ccm Eisessig gelöst und mit einer kalten Mischung von 13 g Chinolin, 30 ccm Eisessig und 10 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Dazu werden bei 0° langsam 16 g Brom in 40 ccm Eisessig gegeben. Die Masse wird in Eiswasser gegossen, ausgeäthert, der Äther gewaschen und verdampft. Nach der Destillation im Vakuum wird das bald erstarrende Produkt methyliert. 16,5 g werden in 45 ccm 10-proc. Natronlauge gelöst und mit Dimethylsulfat geschüttelt. Das ausfallende Bromveratrol wird ausgeäthert und im Vakuum destilliert. Siedepunkt bei 127—128°. Die Ausbeute ist sehr gut.

Dieses Verfahren ist einfacher als der Weg über den 5-Brom-brenzcatechin-2-methyläther, den Th. Jona[4]) gewählt hat. Übrigens kann auch der 4-Brom-1-acetylbrenzcatechin-2-methyläther[5]) direkt in Bromveratrol übergeführt werden.[6])

(*2-Oxystyryl*)-(*3',4'-dimethoxy-phenyl*)-*keton* (XXIV).[7]) (W. Stoll.)

Benzoyl-derivat. Man löst das aus Benzol umkrystallisierte Chalkon in Pyridin und tropft die anderthalbfache Menge Benzoylchlorid zu. Nach 24 Stunden gießt man in verdünnte Schwefelsäure; das ausfallende Öl erstarrt bald, beim Anreiben

[1]) A. de Caspari, G. **26**, II, 230 (1896); R. A. L. [5] **5**, I, 396 (1896); C. **1896**, II, 154; Ch. Moureu, Bl. [3] **17**, 114 (1897).

[2]) Hoffmann-La Roche, D.R.P. 105052 (1899); W. Robertson, Soc. **93**, 791 (1908).

[3]) Nach K. Rosenmund, B. **56**, 1262, 2042 (1923).

[4]) R. A. L. [5] **21**, II, 202 (1912); C. **1912**, II, 1112.

[5]) E. M. Hindmarsch, J. Knight u. R. Robinson, Soc. **111**, 940 (1917).

[6]) Vgl. A. **433**, 234 (1923).

[7]) F. Zwayer u. St. v. Kostanecki, B. **41**, 1339 (1908).

Digitized by Google

mit Methylalkohol krystallisiert es. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren bleibt der Schmelzpunkt der hellgelben Krystalle bei 127—128°.

0,2256 g Subst.: 0,6124 g CO_2, 0,1064 g H_2O.

$C_{24}H_{20}O_5$ (388,28)	Ber. C 74,20	H 5,19
	Gef. „ 74,06	„ 5,28.

Reduktionsversuche des freien Chalkons mit Natrium- und Aluminiumamalgam gaben amorphe Produkte, mit Platinmohr in Eisessig ein Öl. Das Benzoylderivat ließ sich weder mit Natrium- und Aluminiumamalgam, noch mit Nickel zu definierten Produkten reduzieren. Dagegen führte die Hydrierung mit Platin zum Ziel.

Benzoyliertes Hydrochalkon. [*β-(Benzoyl-2-oxyphenyl)-äthyl*]-[*3',4'-dimethoxy-phenyl*]-*keton.*

Das Benzoylderivat wurde in Eisessig gelöst und mit Platinmohr hydriert, bis Entfärbung eintrat und keine Wasserstoffaufnahme mehr stattfand. Der Eisessig wurde im Vakuum verdampft, der ölige Rückstand krystallisierte beim Anreiben mit Methylalkohol; die Ausbeute betrug 70 Proc. Es wurden 2 Mole Wasserstoff aufgenommen, was wohl auf die Nebenprodukte zurückzuführen ist; beim Verdunsten des Methylalkohols blieb ein öliges Produkt zurück. Aus Methylalkohol farblose Nadeln vom Schmelzp. 100—101°.

0,1538 g Subst.: 0,4149 g CO_2, 0,0798 g H_2O. — 0,1516 g Subst.: 0,4099 g CO_2, 0,0814 g H_2O.

$C_{24}H_{22}O_5$ (390,30)	Ber. C 73,82	H 5,68
	Gef. „ 73,59, 73,76	„ 5,81, 6,01.

Das Hydrochalkon ließ sich mit Aluminiumamalgam und mit Magnesium und verdünnter Schwefelsäure nicht weiter reduzieren.

Oxim: 2 g des Hydrochalkons wurden mit Methylalkohol gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von 1 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 3 g Kaliumacetat 4 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad gekocht. Beim Erkalten krystallisierte beim Anreiben das Oxim aus. Es wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 150—151°.

0,1827 g Subst.: 0,4752 g CO_2, 0,0564 g H_2O. — 0,1620 g Subst.: 5,0 ccm N_2 (13°, 755 mm, 50 Proc. KOH).

$C_{24}H_{23}O_5N$ (405,31)	Ber. C 71,08	H 5,72	N 3,46
	Gef. „ 70,96	„ 5,90	„ 3,66.

Beim Schütteln mit Platinmohr wurde das Oxim nicht reduziert.

Oximacetat: Das Oxim wird in Pyridin gelöst und mit Essigsäureanhydrid versetzt. Man gießt nach 24 Stunden in verdünnte Schwefel-

Digitized by Google

säure, das anfangs ölige Produkt wird bald fest. Man krystallisiert aus Methylalkohol um. Ausbeute 60 Proc. Schmelzp. 120—121°.

0,1680 g Subst.: 4,4 ccm N_2 (18°, 752 mm, 50 Proc. KOH).

$C_{26}H_{25}O_6N$ (447,34) Ber. N 3,13 Gef. 3,04.

Auch das Oximacetat wird beim Schütteln mit Platinmohr nicht angegriffen.

(2,4,6-Trimethoxy-styryl)-(3',4'-dimethoxy-phenyl)-keton (XXV).

0,5 g Trimethyl-phloroglucinaldehyd[1]) und 0,5 g Acetoveratron[2]) werden in 7 ccm Alkohol gelöst, mit 1 ccm 40-proc. Natronlauge versetzt und bei 40° aufbewahrt; schon nach 10 Minuten scheiden sich gelbe Nadeln ab. Nach 24 Stunden stellt man das Gefäß einige Zeit in eine Kältemischung, filtriert und wäscht mit einem Gemisch von Alkohol und Wasser aus, zuletzt mit Wasser allein zur Entfernung der Natronlauge. Ausbeute 0,9 g. Das Chalkon läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren, es besteht aus gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 164—165°.

0,1343 g Subst.: 0,3307 g CO_2, 0,0756 g H_2O.

$C_{20}H_{22}O_6$ (358,28) Ber. C 67,01 H 6,19

Gef. „ 67,17 „ 6,30.

Hydrochalkon, [β-(2,4,6-Trimethoxy-phenyl)-äthyl]-[3',4'-dimethoxy-phenyl]-keton.

Man löst das Chalkon in Eisessig und schüttelt mit Platinmohr, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wird. Das nach dem Verdampfen des Eisessigs zurückbleibende Öl krystallisiert beim Anreiben mit Methylalkohol und wird daraus umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 111°.

0,1046 g Subst.: 0,2558 g CO_2, 0,0647 g H_2O.

$C_{20}H_{24}O_6$ (360,29) Ber. C 66,64 H 6,71

Gef. „ 66,72 „ 6,92.

Oxim: Man kocht eine methylalkoholische Lösung des Hydrochalkons mit einer wäßrigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat und Kaliumacetat 3 Stunden auf dem Wasserbad. Beim Erkalten krystallisiert das Oxim aus, es wird aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 140°.

0,1124 g Subst.: 3,7 ccm N_2 (22°, 754 mm, 50 Proc. KOH).

$C_{20}H_{25}O_6N$ (375,31) Ber. N 3,73 Gef. N 3,78.

[1]) J. Herzig u. F. Wenzel, M. 24, 866 (1903).

[2]) C. Mannich, Ar. 248, 137 (1910).

Digitized by Google

Über das sekundäre α-Nitrocamphen;

von *S. Nametkin* und *Antonina Zabrodin.*

[Aus dem chemischen Laboratorium der 2. Universität Moskau.]

(Eingelaufen am 19. November 1924.)

H. Meerwein und K. van Emster zeigten[1]), daß bei der Oxydation des Campher-hydrazons mit gelbem Quecksilberoxyd ein tricyclischer Kohlenwasserstoff Tricyclen mit guter Ausbeute erhalten wird. Dank der einfachen und vortrefflichen Methode von H. Meerwein kann jetzt das Tricyclen, das zum ersten Male von Wagner und Godlewsky bei Einwirkung von Zinkstaub auf Pinen-dibromid erhalten[2]) und später von Moycho und Zienkowsky in rohem Camphen entdeckt wurde[3]), aber ganz unzugänglich blieb, näher untersucht werden.

Schon längst hat uns die Nitrierungsreaktion betreffs verschiedener alicyclischer Systeme interessiert. Als Objekt für diese Reaktion benutzten wir diesmal das Tricyclen, als einen neuen, noch nicht in dieser Richtung untersuchten Typus. Wir erhielten Resultate, die Interesse bieten, indem sie nicht nur zur Charakterisierung des Tricyclens beitragen, sondern auch den Mechanismus der Wirkung von Salpetersäure auf gesättigte alicyclische Kohlenwasserstoffe erläutern, und zwar in ihren ersten Phasen, die bis jetzt der experimentellen Untersuchung entbehren.

Es zeigte sich, daß das Tricyclen schneller und leichter als andere Kohlenwasserstoffe der alicyclischen Reihe, nitriert wird. Als einziges neutrales Reaktionsprodukt wird eine sekundäre Nitroverbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_{15}NO_2$ erhalten. Diese Nitroverbindung hat aber ausgesprochen ungesättigten Charakter: sie entfärbt Permanganatlösung und reagiert energisch mit Brom. Somit ist es klar, daß der Eintritt einer Nitrogruppe in das Tricyclen-Molekül Spaltung des tricyclischen Systems unter Bildung einer Doppelbindung hervorruft. Das Entstehen der sekundären ungesättigten Nitro-

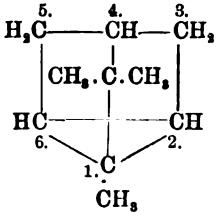
[1]) B. **53**, 1815 (1920).
[2]) Ж. **29**, 121 (1897); C. **1897**, I, 1055.
[3]) B. **37**, 1037 (1904); A. **340**, 24 (1905).

Digitized by Google

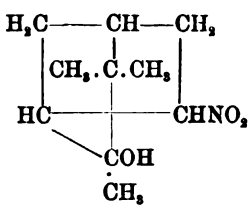
verbindung aus Tricyclen (I) können wir als Resultat zweier nacheinander folgender Prozesse darstellen:

1. Anlagerung von Salpetersäure an Tricyclen unter Spaltung des tricyclischen Systems in der Richtung 1—2 oder 1—6 und Bildung eines sehr unbeständigen Zwischenproduktes, des Nitroalkohols (II).

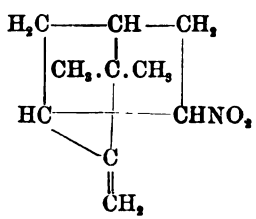
2. Abspaltung eines Moleküls Wasser vom Zwischenprodukte, so daß die entstehende ungesättigte Nitroverbindung das noch unbekannte sekundäre α-Nitrocamphen vorstellen muß (III = IV).



I



II



III

Die Übereinstimmung der Gesetzmäßigkeiten bei der Oxydation der Seitenketten der aromatischen Reihe und bei deren Nitrierung mit verdünnter Salpetersäure veranlaßten M. Konowaloff, anzunehmen, daß bei Einwirkung von Salpetersäure Nitrierung immer als erster Reaktionsvorgang stattfindet, Oxydation dagegen erst als sekundäre Reaktion zu betrachten sei.[1]) Die Untersuchungen über die Wirkung von Salpetersäure auf alicyclische[2]) und später auch auf bicyclische[3]) Grenzkohlenwasserstoffe führten den einen von uns zur analogen Folgerung. Erweitert man diese Vorstellung auf die tricyclischen Kohlenwasserstoffe, so muß man erwarten, daß, falls das Produkt der Nitrierung des Tricyclens wirklich das sekundäre α-Nitrocamphen ist, in der Säureschicht unter den Oxydationsprodukten des Tricyclens dieselben Säuren enthalten sein müssen, welche bei der Oxydation des Camphens entstehen. Es ist uns

---

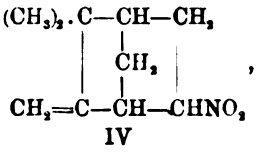
[1]) B. **28**, 1864 (1895); Ж. **26**, 93 (1894); **36**, 232 (1904) usw.

[2]) S. Nametkin, B. **42**, 1372 (1909); Ж. **40**, 184, 1570 (1908); **41**, 145 (1909); **42**, 581, 691 (1910); **43**, 1603 (1911).

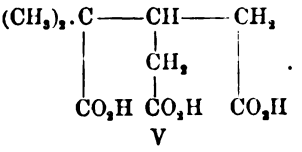
[3]) S. Nametkin, Ж. **47**, 405, 409, 414, 425, 1590 (1915); A. **438**, 185 (1924); **440**, 60 (1924).

Digitized by Google

tatsächlich gelungen, in der Säureschicht eines von den charakteristischen Oxydationsprodukten des Camphens und Camphenilons[1]), nämlich Isocamphoronsäure (V) nachzuweisen; daraus folgt in Übereinstimmung mit dem obenerwähnten Schema, daß die Nitrierung des Tricyclens wirklich zum System des Camphens führt (I—III). Ihre charakteristische Eigentümlichkeit, Spaltung des Tricyclensystems bei Einwirkung von Salpetersäure in der Richtung 1—2 oder 1—6, findet volle Analogie in einer Reihe anderer Anlagerungsreaktionen, welche für das Tricyclen[2]) schon beschrieben worden sind.



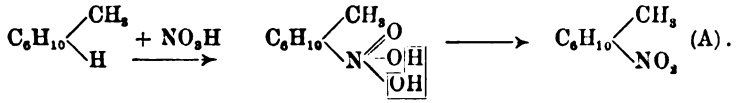
IV



V

Das Entstehen des α-Nitrocamphens aus Tricyclen kann man sich am einfachsten als Resultat einer nachfolgenden Umwandlung des Zwischenproduktes — des Nitroalkohol (II) vorstellen; es wird daher zum ersten Male etwas näher die erste Phase der Reaktion der Nitrierung der Grenzkohlenwasserstoffe bestimmt. Wie aus dem oben angeführten Schema (I—III) folgt, muß es eine Anlagerungsreaktion sein, deren Reaktionsprodukt (II) sogleich 1 Molekül Wasser abspaltet und sich in das Endprodukt — den Nitrokohlenwasserstoff (III) umwandelt.

Bei Erweiterung dieses Schemas kann man behaupten, daß auch in anderen Fällen das erste Stadium der Einwirkung von Salpetersäure sich in der Anlagerung von Säure an dem Kohlenwasserstoffe (oder umgekehrt) äußert, und alsdann die Abspaltung des Wassers in der einen oder anderen Richtung eintritt. Dabei kann das Reaktionsprodukt nur eine Nitroverbindung sein; ein solcher Fall ist beim Entstehen des tertiären Nitro-methylcyclohexans (A) zu ersehen:



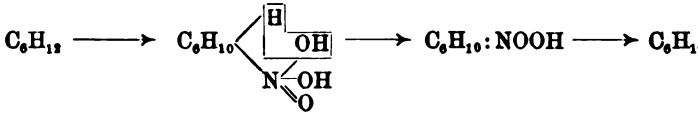
(A).

[1]) S. Nametkin, E. Grekoff u. A. Chuchrikoff, Ж. 48, 453 (1916); J. pr. 108, 44 (1924).

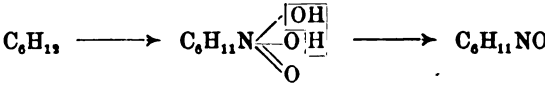
[2]) Vgl. H. Meerwein u. K. van Emster, B. 53, 1820 (1920).

Digitized by Google

In anderen Fällen, z. B. bei Cyclohexan (B)[1]) usw., können auch sekundäre (oder primäre) Isonitroverbindungen und Produkte deren weiterer Umwandlung — Ketone (oder Aldehyde) — als nächste Reaktionsprodukte erscheinen:



Es ist aber klar, daß auch in diesen letzten Fällen die Abspaltung von Wasser von den Zwischenprodukten in derselben Richtung, wie bei der Bildung der tertiären Nitroverbindungen sich vollziehen kann, dann werden sich als Reaktionsprodukte primäre oder sekundäre Nitroverbindungen ergeben (C):



Auf diese Weise erlauben uns die Resultate, die beim Nitrieren des Tricyclens erhalten wurden, ein allgemeines Schema der ersten Stadien der Wirkung von Salpetersäure auf Grenzkohlenwasserstoffe aufzustellen, das alle möglichen Fälle umfaßt.

Wir sehen hier also ein neues Beispiel für den ursprünglich schon von A. Kekulé ausgesprochenen Satz, daß jede Substitution das Resultat einer primären Addition ist.

H. Wieland und E. Sakellarios[2]) zeigten, daß als eines von den Nitrierungsprodukten des Äthylens β-Nitro-äthyl-nitrat erhalten wird. Nach den Anschauungen der Autoren muß man seine Bildung als Resultat der Esterifizierung des β-Nitro-äthylalkohols, des Anlagerungsproduktes von Salpetersäure an Äthylen, betrachten. Beim Nitrieren des α,α-Diphenyl-äthylens erwies sich, wie R. Anschütz und A. Hilbert[3]) zeigten, als erstes Reaktionsprodukt α,α-Diphenyl-β-nitro-äthylalkohol,

$$(C_6H_5)_2.C(OH).CH_2NO_2,$$

ein Anlagerungsprodukt von Salpetersäure an den Kohlenwasserstoff, der später in α,α-Diphenyl-β-nitro-äthylen $(C_6H_5)_2.C:CH.NO_2$ und α,α-Diphenyl-β,β-dinitro-äthylen sich verwandelt.[4]) Die nitrierende Wirkung von Salpetersäure auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe erwies sich, wie aus

---

[1]) Vgl. B. 42, 1372 (1909); A. 438, 188 (1924).

[2]) B. 53, 201 (1920). Vgl. auch H. Wieland u. F. Rahn, B. 54, 1770 (1921).

[3]) B. 54, 1857 (1921); vgl. auch B. 57, 1697 (1924).

[4]) An dieser Stelle ist mitzuteilen, daß der chemische Charakter der zwei ersten Verbindungen, α,α-Diphenyl-β-nitro-äthylalkohol und α,α-Diphenyl-β-nitro-äthylen, schon von M. Konowaloff ganz richtig bestimmt war. Ж. 37, 542 (1905).

Digitized by Google

diesen Beispielen folgt, in erster Phase als Anlagerung von Salpetersäure an Stelle der Doppelbindung. Der weitere Reaktionsverlauf kann auch zur Bildung der ungesättigten Nitroverbindungen führen. Somit sehen wir hier volle Analogie mit dem oben aufgeführten Reaktionsbilde der Nitrierung des Tricyclens und zum Teile auch anderer Grenzkohlenwasserstoffe.

Beschreibung der Versuche.

Tricyclen.

Eine Lösung von 117 g Campher-hydrazon (Siedep. 119—120°, bei 13 mm) wurde zu frisch gefälltem und gut gewaschenem gelbem Quecksilberoxyd unter Abkühlung zugegeben. Es begann sogleich die Stickstoffentwicklung und die Masse des Quecksilberoxyds färbt sich dunkelgrau. Als die Reaktion etwas langsamer wurde, wurde das Gemisch einige Zeit bei Zimmertemperatur gelassen und dann 6 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten erstarrte das Tricyclen in dem Kolben zu einer krystallinischen farblosen Masse. Der Kohlenwasserstoff wurde dann mit Alkoholdampf abdestilliert, aus Alkohollösung durch Wasser gefällt und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 65,5—66°. Die Ausbeute konnten wir bei der großen Flüchtigkeit des Kohlenwasserstoffes nicht höher als auf 60 Proc. bringen.

Sekundäres α-Nitrocamphen (III = IV).

57 g Tricyclen und 285 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,075) wurden in 12 Röhren verteilt, eingeschmolzen und 3 Stunden lang auf 125—130° erhitzt. Beim Öffnen der Röhren war der Druck ziemlich groß. In den Röhren befanden sich zwei Schichten: die untere ölige war rötlich. Nach Abscheidung der Säureschicht wurde das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf abdestilliert. Zuerst ging der unverändert gebliebene Kohlenwasserstoff (18 g) über, der im Kühler erstarrte; dann wurde ein gelbes schweres Öl abdestilliert (20 g). Dieses Öl wurde mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Es ging bei 119—119,5° (14 mm) fast gänzlich über, und erwies sich als analytisch reine Nitroverbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_{15}NO_2$:

$n_{20} = 1{,}4942$; $d_4^{20} = 1{,}0689$.

Mol.-Refr. $C_{10}H_{15}NO_2$ Ber. 49,05 Gef. 49,35.

0,1260 g Subst.: 0,3056 g CO_2, 0,0952 g H_2O. — 0,1385 g Subst.: 10,65 ccm N (14°, 767,8 mm).

Digitized by Google

$C_{10}H_{15}NO_2$	Ber. C 66,24	H 8,35	N 7,75
	Gef. „ 66,15	„ 8,46	„ 7,95.

Sekundäres α-Nitrocamphen ist ein farbloses Öl vom charakteristischen Geruch der höheren sekundären Nitroverbindungen der Fettreihe. Es löst sich vollständig mit intensiv gelber Farbe in Alkalien. Diese Lösung entfärbt momentan wäßrige Bromlösung unter Bildung eines farblosen schweren Öls, einer Brom-nitroverbindung. Die freie Nitroverbindung entfärbt rasch wäßrige Kaliumpermanganatlösung und auch Chloroform-Bromlösung. Im letzten Falle wurde eine starke Entwicklung von Bromwasserstoff beobachtet. Salpetersäure reagiert nicht in der Kälte mit der Nitroverbindung. Beim Erhitzen wird die Flüssigkeit homogen, worauf die Reaktion beginnt, welche unter Selbsterwärmung und gleichmäßiger Entwicklung von Stickstoffoxyden verläuft. Beim Einengen der Säureschicht wurde kein krystallinischer Körper abgeschieden.

Zur näheren Charakteristik des α-Nitrocamphens wurde der Versuch gemacht, die Elemente der Essigsäure an α-Nitrocamphen zu binden, analog wie diese Reaktion nach Bertram und Walbaum für Camphen verläuft. Die Reaktion ging aber nicht vonstatten und α-Nitrocamphen wurde wieder unverändert zurückgewonnen.

Pseudonitrol. Zur Lösung des Nitro-camphens (3 g) in verdünnter Natronlauge fügt man 1,5 g Natriumnitrit hinzu und läßt allmählich und unter Abkühlung verdünnte Schwefelsäure zufließen. Die Flüssigkeit bekommt sofort die tiefblaue Farbe des Pseudonitrols, das rasch in eine krystallinische Modifikation übergeht. Filtriert und mit Chloroform gewaschen ist das Pseudonitrol eine farblose krystallinische Substanz, die bei 99° unter Zersetzung schmilzt. Bei langsamer Krystallisation aus Chloroform scheidet es sich in sehr kleinen rhombischen Blättchen aus.

0,1328 g Subst.: 15,4 ccm N (18°, 756,3 mm).

$C_{10}H_{14}N_2O_3$ Ber. N 13,33 Gef. N 13,26.

α-Aminocamphen.

α-Nitrocamphen wurde mittels Zinkstaub und Essigsäure in das Amin übergeführt. Trotz 6-stündigen Erwärmens wurde ein Teil des α-Nitrocamphens wieder zurückgewonnen, ein anderer Teil verharzte, so daß aus 6 g α-Nitrocamphen nur

Digitized by Google

3,5 g α-Aminocamphenchlorhydrat erhalten wurden. Aus Alkohol krystallisiert dieses Salz in viereckigen Blättchen. Durch Behandlung mit Ätzkali wurde die freie Base erhalten, eine farblose Flüssigkeit mit dem typischen Geruche der Amine der Fettreihe. Siedep. 197—198° (750 mm).

$n_{20} = 1{,}4938$; $d_4^{17°} = 0{,}9369$.

Mol. Refr. $C_{10}H_{15}NH_2$ Ber. 46,93 Gef. 46,95.

0,1298 g Subst.: 0,3776 g CO_2, 0,1326 g H_2O.

$C_{10}H_{15}NH_2$	Ber. C 79,39	H 11,34
	Gef. „ 79,34	„ 11,42.

Die Säureschicht. Beim Verdampfen der bei der Nitrierung des Tricyclens erhaltenen Säureschicht auf dem Wasserbade wurde eine dicke Flüssigkeit erhalten, die erst nach längerem Stehen zu krystallisieren begann. Nach Abpressen auf Ton erwies sich die krystallinische Masse als ungleichartig; sie wurde mit einem Gemische von Chloroform und Essigester behandelt. Ein Teil blieb ungelöst und erwies sich als *Oxalsäure.* Die in Essigester und Chloroform gelöste krystallinische Substanz schmolz nach wiederholter Krystallisation bei 166—167°, also bei der Temperatur des Schmelzpunktes der *Isocamphoronsäure.* Denselben Schmelzpunkt zeigte ein Gemisch dieser beiden Säuren.

Titration: 0,1202 g Subst.: 20,8 ccm NaOH (T = 0,003163).

$C_9H_{14}O_6$ Ber. 20,9 ccm.

Somit kann an der Identität der einen von den beim Nitrieren von Tricyclen entstehenden Säuren mit der Isocamphoronsäure nicht gezweifelt werden.

Die Untersuchung des sekundären α-Nitrocamphens wird fortgesetzt.

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Hannover; von Robert Behrend.]

(Eingelaufen am 29. November 1924.)

I. Über β,β'-Dioxyadipinsäure;

von *Karl Pankoke.*[1])

Die folgenden Versuche wurden angestellt, um eine brauchbare Art der Darstellung von β,β'-Dioxyadipinsäure zu finden und aus dieser Säure durch Wasserabspaltung Muconsäure zu gewinnen.

Versuche, den Ester durch Einwirkung von Zink und Bromessigester auf Glyoxal darzustellen, scheiterten daran, daß polymeres Glyoxal nicht reagierte, monomolekulares aber vor Eintritt der Reaktion polymerisiert wurde. Dann wurde versucht, analog der Reduktion von Glyoxylsäure zu Traubensäure[2]) Natriumformylessigester zu Dioxyadipinsäureester zu reduzieren. Doch erlitt der Ester in der stark alkalischen Lösung eine bisher unbekannte Spaltung in Ameisen- und Essigsäure. Weiter wurde die Darstellung von Oxalyldimalonsäureester aus Oxalylchlorid und Natriummalonsäureester unternommen, um von diesem aus durch Reduktion und Kohlensäureabspaltung zum Ziel zu kommen. Die Reaktion verläuft aber wie die von J. Wislicenus[3]) untersuchte Einwirkung von Phthalylchlorid auf Natriummalonsäureester sehr verwickelt. Die besten Ausbeuten, etwa 22 Proc. der berechneten, wurden auf folgende Weise erhalten.

Bei dem Versuch, Natriummalonsäureester nach der von Conrad[4]) empfohlenen Methode durch Behandeln von Malonestern mit einer 10-proc. alkoholischen Lösung von Natriumäthylat darzustellen, wurde stets nur ein schleimiges Produkt in viel zu geringer Ausbeute gewonnen. Dagegen wurde die Verbindung in der berechneten Menge und völlig rein gerade auf eine von Conrad verworfene Art erhalten. 16 g Malonester ($^1/_{10}$ Mol) wurden in 5—6 Tln. absolutem Äther gelöst, 2,3 g Natrium ($^1/_{10}$ Mol) in Drahtform zugegeben und da der Äther ins Sieden geriet, am Rückfluß-

[1]) Über Einzelheiten vgl. die Inauguraldissertation Hannover 1923.

[2]) Genvresse, C. r. 114, 555 (1892).

[3]) A. 242, 23 (1887). [4]) A. 204, 129 (1880).

Digitized by Google

kühler behandelt, wobei in den ersten Stunden öfter heftig durchgeschüttelt wurde. Nach 12 Stunden war alles Natrium verbraucht. Ausbeute 18 g; ber. 18,2 g. Natriumgehalt 12,59 und 12,57 Proc., ber. 12,63 Proc.

18 g Natriummalonsäureester = $^1/_{10}$ Mol, der mit viel absolutem Äther zu einem dünnen Brei angerührt war, wurden in eine Lösung von 6,8 g Oxalylchlorid — berechnet für $^1/_{10}$ Mol 6,35 g — in der 10 fachen Menge Äther unter gutem Schütteln in kleinen Anteilen eingetragen. Dann wurde mit Wasser versetzt, die ätherische Lösung mit Sodalösung entsäuert und vom Äther befreit. Der Rückstand wurde mit Dampf destilliert, der viel Malonsäureester mitnahm. Zurück blieb ein dunkelbraunes, grünlich fluorescierendes Öl, welches auch im Vakuum nicht unzersetzt flüchtig war, nicht krystallisierte und mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung gab. Ausbeute 4,1 g = 21,9 Proc. des theoretischen.

I. 0,2864 g Subst.: 0,5412 g CO_2 und 0,1577 g H_2O. — II. 0,3165 g Subst.: 0,5965 g CO_2 und 0,1688 g H_2O.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{16}H_{22}O_{10}$	I	II
C = 51,32	51,55	51,42
H = 5,93	6,16	5,95.

Durch Alkali wird der Ester unter Bildung von Kohlensäure völlig zersetzt. Wahrscheinlich entsteht analog der Bildung von Phthalyldiessigsäure aus Phthalylmalonsäureester Oxalyldiessigsäure (Ketipinsäure), die durch Alkali zersetzt wird.[1]) In Anbetracht der Kostspieligkeit des Oxalylchlorids wurden die Versuche hier abgebrochen, da der Oxalyldiessigester oder Ketipinsäureester auf billigere Weise nach Wislicenus[2]) in einer Ausbeute von 13,5 Proc., sowie nach Fittig und Daimler[3]) von 8,2 Proc. des theoretischen erhalten wurde.

Der Ester ließ sich nun leicht zu Dioxyadipinsäureester reduzieren. 7 g = $^3/_{100}$ Mol wurden in der 10 fachen Menge käuflichen Äthers, spez. Gew. 0,72, gelöst und auf dem Wasserbade mit 5—6 g portionsweise zugesetztem amalgamiertem Aluminiumgries behandelt, bis eine mit etwas Wasser und Alkohol versetzte Probe mit Eisenchlorid keine Rotfärbung mehr gab. Um die Reaktion im Gange zu halten, wurden nach und nach 3 ccm Wasser zugesetzt. Nachdem sich der Tonerdeschlamm über Nacht abgesetzt hatte, wurde die Lösung durch ein Filter abgegossen und der Schlamm im Soxhletapparat mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde durch etwas Schwefelsäure von suspendierter Tonerde befreit. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterblieb der Dioxy-

[1]) A. 249, 187 (1888).
[2]) A. 249, 182 (1888).
[3]) A. 246, 328 (1888).

Digitized by Google

adipinsäureester als hellgelbes nicht krystallisierendes Öl, das sich bei dem Versuch, es im Vakuum zu destillieren, zersetzte. Ausbeute 4,1—4,6, im Mittel 4,4 g = 62 Proc. der berechneten 7 g.

4,7 g = $^2/_{100}$ Mol des Esters wurden mit Barythydrat in der Siedehitze verseift. Aus der eingedampften Lösung wurde das Baryumsalz durch Fällen mit absolutem Alkohol als amorpher, voluminöser Niederschlag gewonnen. Ausbeute an wasserfreiem Salz 4—4,5, im Mittel 4,3 g = 68,7 Proc. der berechneten 6,26 g. Analysiert wurde das im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Salz.

I. 0,2487 g Subst.: 0,2081 g CO_2 und 0,0645 g H_2O. — II. 0,1367 g Subst.: 0,1025 g $BaSO_4$. — III. 0,1316 g Subst.: 0,0983 g $BaSO_4$. — IV. 0,0869 g eines anderen Präparates gaben 0,0649 g $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden			
$C_6H_8O_6Ba$	I	II	III	IV
C = 22,98	22,83	—	—	—
H = 2,57	2,90	—	—	—
Ba = 43,83	—	44,12	43,96	43,95.

Nach Limpricht[1]) gibt die Dioxyadipinsäure ein zerfließliches Baryumsalz, welches bei 100° noch 4 Mol Wasser enthält, von denen es 2 bei 150° verliert. Przybytek[2]) beschreibt nach Beilsteins Angaben ein amorphes Salz mit „$2H_2O$?“ Auch das hier beschriebene Salz enthält nach dem Fällen mit Alkohol und 30stündigem Stehen an der Luft 2 Mol Wasser, die bei längerem Stehen an der Luft langsam und schließlich im Vakuum über Schwefelsäure vollständig entweichen.

Berechnet für $C_6H_8O_6Ba \cdot 2H_2O$ 39,31 Proc. Ba. Gefunden nach 30stündigem Trocknen an der Luft 39,36 und 39,59 Proc.; nach $2^1/_2$ Tagen 39,70, nach 5 Tagen 40,43 und 40,35, nach 10 Tagen 41,30, nach Trocknen im Vakuum 44,02 Proc.; ber. für wasserfreies Salz 43,83 Proc. Das wasserhaltige Salz war wie das von Przybytek amorph und nicht zerfließlich; beim Kochen der wäßrigen Lösung mit essigsaurem Kupfer schied es wie Limprichts Salz hellblaue Flocken ab, die sich beim Erkalten teilweise wieder lösten.

Nach den Eigenschaften des Bariumsalzes scheint demnach die hier erhaltene β,β'-Dioxyadipinsäure mit der von Przybytek aber nicht mit der von Limpricht identisch zu sein. Vielleicht ist diese eine strukturisomere oder die andere der beiden möglichen optisch inaktiven stereoisomeren Säuren.

Die freie Säure wurde aus dem Baryumsalz durch Zerlegen mit Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung bei 40° als gelblicher Sirup erhalten, der sich auch in Alkohol leicht löste und aus dem sich bei längerem Stehen im Vakuumexsiccator

---

[1]) A. 165, 267 (1873). [2]) Ж 18, 429 (1886).

Digitized by Google

geringe Mengen winziger Kryställchen abschieden, die sich nur sehr langsam vermehrten. Das Gewicht nahm dabei nicht ab.

Sowohl Przybytek wie Limpricht versuchten vergeblich, die freie Säure und das Barynmsalz durch Wasserabspaltung in Muconsäure überzuführen. Das hier beschriebene Salz verlor bei 150° nicht an Gewicht, bei 160—170° trat Zersetzung ein. Der Ester bräunte sich bereits bei 105° und war bei 140° dunkelbraun. Muconsäure wurde ebenso wenig wie beim Erhitzen mit Ätzkali gebildet.

Dagegen gelang es analog der Überführung von Äpfelsäureester in Brombernsteinsäureester[1]) den Dioxyadipinsäureester in den Ester der β,β'-Dibromadipinsäure zu verwandeln, aus welcher schon Rupe[2]) durch Einwirkung von alkoholischem Kali Muconsäure erhalten hatte.

4,7 g = $^2/_{100}$ Mol Dioxyadipinsäureester wurden in Chloroform gelöst, in kleinen Anteilen 17,2 g = $^2/_{100}$ Mol Phosphorpentabromid eingetragen und dann noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde der Kolbeninhalt mit Sodalösung entsäuert, die Chloroformlösung mit Natriumsulfat getrocknet und verdunstet. Der Rückstand krystallisierte nach längerem Stehen im Vakuum in glänzenden Nädelchen, die aus verdünntem Alkohol krystallisiert den Schmelzpunkt des Dibromadipinsäureesters 64° zeigten.[3]) Ausbeute 3,5 g = 48,7 Proc. der berechneten 7,2 g.

Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali wurden aus 3 g des Esters 0,98 g Muconsäure = 81,7 Proc. der berechneten 1,2 g erhalten und durch den Schmelzp. 157° ihres Dimethylesters gekennzeichnet.

Für die Darstellung der β,β'-Dioxyadipinsäure mag die angegebene Methode mangels einer besseren zweckmäßig sein, die Muconsäure erhält man viel einfacher und vorteilhafter nach Behrend und ten Doornkaat-Koolman.[4])

---

[1]) B. 28, 1291 (1895).
[2]) Soc. 57, 372 (1880).
[3]) A. 256, 23 (1890).
[4]) A. 394, 228 (1912).

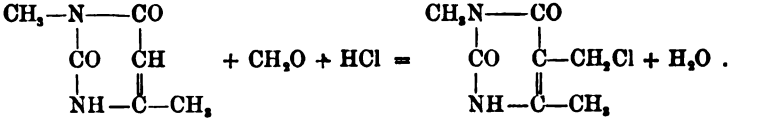
Digitized by Google

II. Über die Einwirkung von Formaldehyd auf alkylierte Methyluracile;

von *Kurt Schmedes.*[1])

Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Methyluracil entsteht unter dem Einfluß von Kondensationsmitteln, Salzsäure oder Natronlauge, wie Kircher[2]) fand, 5-Oxymethylmethyluracil. Läßt man unter den von Kircher angegebenen Bedingungen Formaldehyd auf 1,4-Dimethyluracil einwirken, so erhält man stets unverändertes Ausgangsmaterial zurück. Bei längerem Kochen entstehen Gemische von fast unlöslichen Kondensationsprodukten, aus denen sich keine einheitlichen Stoffe isolieren lassen. Löst man 1,4-Dimethyluracil in Formalin und fügt in der Siedehitze nach Entfernen der Flamme eine größere Menge konzentrierter Salzsäure hinzu, so tritt auch ohne weiteres Kochen Reaktion ein und es bilden sich ebenfalls untrennbare Gemische schwerlöslicher Körper. Nach den Ergebnissen der Analysen ist es nicht unwahrscheinlich, daß ein mehr oder weniger verunreinigtes polymeres Dimethyluracil vorliegt, daß also eine Reaktion stattfindet, wie sie beim Trimethyluracil (vgl. weiter unten) beobachtet wurde.

Nach sehr vielen vergeblichen Versuchen gelang es schließlich, durch Lösen des Dimethyluracils in einem sehr großen Überschuß von konzentrierter Salzsäure einen einheitlichen Körper von der Formel $C_7H_9N_2O_2Cl$, das 5-Chlormethyl-1,4-dimethyluracil darzustellen.



Beim Kochen mit Wasser, mit Natronlauge schon in der Kälte spaltet der Körper Formaldehyd ab, aber man erhält nicht Dimethyluracil zurück, sondern ein sehr schwerlösliches,

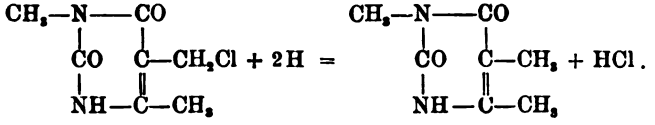
[1]) Über Einzelheiten vgl. die Inauguraldissertation Hannover 1924.

[2]) A. 385, 293 (1911).

Digitized by Google

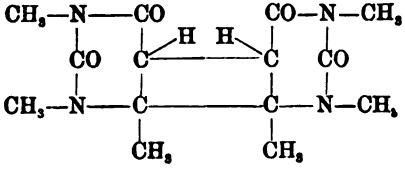
wahrscheinlich dimolekulares Kondensationsprodukt. Beim Behandeln mit Bromwasser in der Wärme bildet sich unter Formaldehydabspaltung 5-Brom-1,4-dimethyluracil; in der Kälte entsteht ein sehr unbeständiges Zwischenprodukt, welches sich an der Luft unter Bromabgabe gelb färbt und beim Erhitzen mit Wasser oder Ammoniak in das Bromdimethyluracil übergeht. Vermutlich handelt es sich um 4,5-Dibrom-5-oxymethyl-1,4-dimethyldihydrouracil.

Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure wurde das von Kircher[1]) durch Methylieren von 4,5-Dimethyluracil dargestellte 1,4,5-Trimethyluracil vom Schmelzp. 217—218° erhalten.



Dadurch ist erwiesen, daß der Formaldehyd an der Methin- und nicht an der Imidgruppe des Dimethyluracils angreift.

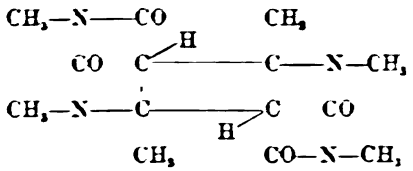
Hatte schon die Alkylierung der einen Iminogruppe die Anlagerung des Formaldehyds an das Methyluracil sehr erschwert, so erwies sie sich nach Alkylierung auch der zweiten, also beim Trimethyluracil, als völlig unmöglich. Durch systematische Abänderungen der Versuchsbedingungen gelang es endlich, zu einem einheitlichen Stoff zu kommen. Dieser in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von konzentrierten Säuren sehr schwer lösliche Körper hatte genau die procentische Zusammensetzung des Trimethyluracils; aus seinem Verhalten gegen Bromwasser, das nur sehr langsam entfärbt wird, geht hervor, daß er keine Doppelbindung mehr enthält. Es ist also anzunehmen, daß sich 2 Molekeln Trimethyluracil unter Aufspaltung der Doppelbindung vereinigt haben.



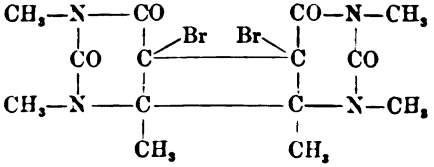
oder

[1]) A. a. O. S. 305.

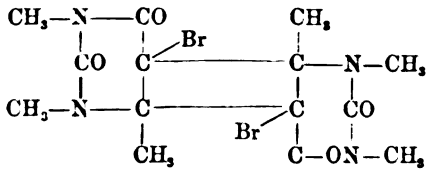
Digitized by Google



Über den Vorgang können vielleicht folgende Beobachtungen einige Anhaltspunkte geben. Läßt man auf eine Molekel Trimethyluracil, $^1/_2$, $^1/_4$ und $^1/_8$ Molekül Formaldehyd bei Gegenwart von konzentrierter Salzsäure unter sonst gleichen Bedingungen einwirken, so erhält man 80, 50 und 26 Proc. der theoretisch möglichen Menge des Kondensationsproduktes. Man darf also wohl annehmen, daß sich eine Molekel Formaldehyd an eine Molekel Trimethyluracil anlagert und daß sich das Produkt mit einer zweiten Molekel Trimethyluracil unter Abspaltung des Formaldehyds zu der dimolekularen Verbindung, die man als Hexamethylbisuracil bezeichnen kann, vereinigt. Es wäre allerdings anzunehmen, daß bei Anwendung von $^1/_4$ oder $^1/_8$ Molekel Formaldehyd dieser nach seiner Abspaltung wieder mit Trimethyluracil reagieren würde, so daß schließlich alles polymerisiert würde. Wenn man aber die Lösung 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, findet keine Vermehrung der Ausbeute statt. Das ist wohl so zu erklären, daß die Temperatur zu niedrig ist. Ein Aufkochen ist aber nicht zulässig, da sonst Gemische entstehen. Salzsäure allein bewirkt die Kondensation nicht. Von trockenem Brom wird der Körper heftig unter Entwicklung von Bromwasserstoff angegriffen. Es entsteht eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_7H_9N_2O_2Br$ oder bimolekular $C_{14}H_{18}N_4O_4Br_2$, die bei 249—251° schmilzt und als Dibromhexamethylbisuracil aufzufassen ist.

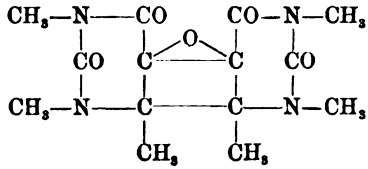


oder

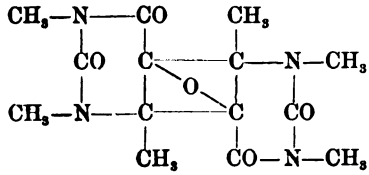


Digitized by Google

Das zum Vergleich hergestellte isomere Monobromtrimethyluracil sintert bei 126° und schmilzt bei 134—135°. Hagen[1]) gibt 126° an. Es ist in heißem Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, während das dimolekulare Produkt in allen untersuchten Lösungsmitteln unlöslich ist. Versuche, das Brom durch Alkali, Ammoniak oder Barytwasser abzuspalten, scheiterten, weil der Körper unter Methylaminbildung weitgehend zersetzt wird. Schließlich gelang die Abspaltung durch frisch gefälltes Bleihydroxyd. Als Nebenprodukt wurde ein in Wasser leicht löslicher Körper vom Schmelzp. 258—260° gefunden, der aber seiner geringen Menge wegen nicht weiter untersucht wurde. Das Hauptprodukt war in heißem Wasser ziemlich schwer, in konzentrierten Säuren leicht löslich und schmolz bei 291—293°. Nach den Analysenergebnissen paßt am besten die Formel $C_{14}H_{18}N_4O_5$. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte stimmen auf diese Formel, während der Stickstoff um 1—1,3 Proc. zu niedrig gefunden wurde. Eine andere wahrscheinliche Formel läßt sich nicht aufstellen. Der Körper kann entstanden sein durch Ersatz der beiden Bromatome durch ein Sauerstoffatom.



oder



Die Formel $C_{14}H_{18}N_4O_5$ läßt sich nur von einem dimolekularen Produkt ableiten, so daß damit das Vorliegen eines solchen zum mindesten sehr wahrscheinlich gemacht ist.

Darstellung von 1,4-Di- und 1,3,4-Trimethyluracil. Nach Versuchen von Herrn Prüsse im hiesigen Laboratorium versagt die von Härtel[2]) angegebene Methode zur Methylierung des Methyluracils mittels Dimethyl-

[1]) A. **244**, 11 (1888).
[2]) A. **422**, 83 (1921).

Digitized by Google

sulfat bei Anwendung größerer Mengen, da bei sofortigem Zusatz des gesamten Dimethylsulfats die Temperatur zu hoch steigt.

Zur Darstellung des Dimethyluracils verfährt man folgendermaßen: 75,7 g Methyluracil (0,6 Mol) und 40 g Kali (etwa 0,75 Mol) werden in 600 g Wasser gelöst, auf 10° abgekühlt und unter Schütteln 80 g Dimethylsulfat (ber. für 0,6 Mol 75,7 g) so langsam zugesetzt, daß die Temperatur nicht über 15° steigt. Dann wird angesäuert, der Niederschlag am anderen Morgen abgesaugt und das Dimethyluracil durch Ausziehen mit Chloroform vom unveränderten Methyluracil getrennt. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser erhält man es rein vom Schmelzp. 259—260°. Filtriert man das Rohprodukt nicht ab, sondern verdampft gleich die ganze Lösung zur Trockne und extrahiert dann mit Chloroform, so ist es erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren möglich, das durch geringe Mengen von 3,4-Dimethyluracil verunreinigte 1,4-Dimethyluracil rein zu erhalten. Die Mutterlauge wird zur Trockne verdampft und das Trimethyluracil mit Äther ausgezogen. Im Mittel erhält man 32,5 g Dimethyluracil, 11 g Trimethyluracil und 18 g Methyluracil; berechnet auf angewandtes Methyluracil 42,9 Proc. der theoretischen Ausbeute an Dimethyl-, 11,9 Proc. Trimethyl- und 23,8 Proc. Methyluracil; berechnet auf umgesetztes Methyluracil 51,3 Proc. Di- und 15,8 Proc. Trimethyluracil.

Zur Darstellung von Trimethyluracil werden 50,4 g Methyluracil (0,4 Mol) und 54 g Kali (etwa 1 Mol) in 400 ccm Wasser gelöst und 111 g Dimethylsulfat (ber. für 0,8 Mol 100,8 g) unter Schütteln allmählich zugesetzt, so daß die Temperatur zuerst nicht über 25°, später nicht über 30° steigt. Dann wird angesäuert, das auskrystallisierte Dimethyluracil nach 24 Stden. abgesaugt und das Trimethyluracil nach Eindampfen des Filtrats zur Trockene durch Ausziehen mit Äther gewonnen. Die Ausbeute betrug im Mittel 38 g oder 61,7 Proc. der theoretischen an Trimethyluracil und 4,1 g oder 7,3 Proc. an 1,4-Dimethyluracil.

Einwirkung von Formaldehyd auf 1,4-Dimethyluracil. Um eine Kondensation des Dimethyluracils ohne Aufkochen, wobei stets untrennbare Gemische entstehen, zu erreichen, wurde das Dimethyluracil in siedendem 40-proc. Formalin gelöst und nach Entfernen der Flamme konzentrierte Salzsäure zugesetzt.

1. 5,6 g Dimethyluracil (0,04 Mol), 70 g Formalin, 2 Tropfen Salzsäure. Erhalten 2,2 g unverändertes Dimethyluracil.

2. 5,6 g Dimethyluracil, 75 g Formalin, 10 ccm Salzsäure. Erhalten 0,8 g kleine weiße Nädelchen.

3. 5,6 g Dimethyluracil, 50 g Formalin, 15 ccm Salzsäure. Einige Minuten nach Zusatz der Salzsäure erfolgte Bildung von Krystallen. Nach 24 Stunden wurden diese abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute

Digitized by Google

3 g. Der Körper wurde in 1 Liter heißen Wassers aufgeschlämmt und tropfenweise Natronlauge bis zur Lösung zugesetzt. Beim Ansäuern der heißen Lösung fielen sofort kleine Nädelchen aus. Ausbeute 3 g.

I. 0,1496 g Subst.: 0,2996 g CO_2, 0,0739 g H_2O. — II. 0,1500 g Subst.: 0,2986 g CO_2, 0,0758 g H_2O. — III. 0,1530 g Subst.: 25,2 ccm N feucht (19°, 766 mm).

Gef. C I. 54,62 II. 54,29 H I. 5,53 II. 5,66 N III. 19,00

Ein zweiter ebenso durchgeführter Versuch ergab eine Ausbeute von 2 g. 53,70 Proc. C, 6,03 Proc. H, 18,86 Proc. N.

4. 5,6 g Dimethyluracil, 45 g Formalin, gerade zur Lösung hinreichend, 20 ccm Salzsäure. Weiter wie bei 3. Erhalten 4 g kleiner Nädelchen.

I. 0,2315 g Subst.: 0,4387 g CO_2, 0,1150 g H_2O. — II. 0,1826 g Subst.: 0,3468 g CO_2, 0,0878 g H_2O. — III. 0,2018 g Subst.: 0,3832 g CO_2, 0,1004 g H_2O. — IV. 0,2081 g Subst.: 0,3918 g CO_2, 0,1015 g H_2O. — V. 0,2094 g Subst.; 33,30 ccm N feucht (5°, 759 mm). — VI. 0,2036 g Subst.: 32,1 ccm N feucht (15°, 756 mm).

$C_6H_8N_2O_2$

Ber. C 51,42 H 5,71 N 20,00

Gef. C I. 51,68 II. 51,80 III. 51,79 IV. 51,85

H I. 5,56 II. 5,38 III. 5,57 IV. 5,51 N V. 18,50 VI. 18,27.

Die Analysen des Produktes von Versuch 4 stimmen also noch am besten auf die Zusammensetzung des Dimethyluracils bzw. eines Isomeren.

1,4-Dimethyl-5-chlormethyluracil. Nach vielen Versuchen ergab folgende Arbeitsweise ein ziemlich reines Produkt.

11,2 g Dimethyluracil (0,08 Mol) wurden in 300 ccm siedender konzentrierter Salzsäure gelöst und nach Entfernen der Flamme 18 g Formalin (0,24 Mol) zugesetzt. Fast sofort erfolgte die Bildung von gut ausgebildeten kleinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Erst als nach etwa 10 Minuten die Krystallbildung ziemlich weit fortgeschritten war, wurde umgerührt, wobei die Flüssigkeit bald zu einem Krystallbrei erstarrte. Wird sofort nach Bildung der ersten Krystalle umgerührt, so geht die Krystallisation so schnell vor sich, daß die obere Schicht nicht mehr mit Flüssigkeit bedeckt ist, so daß bei der hohen Temperatur leicht Abspaltung von Formaldehyd stattfinden kann. Auf jeden Fall muß das Becherglas stets bedeckt bleiben. Nach einer Stunde — länger wartet man am besten nicht — wurden die Krystalle abgesaugt und mit konzentrierter Salzsäure, Alkohol und Äther gedeckt. Aus der Mutterlauge schieden sich über Nacht noch geringe Mengen weniger gut ausgebildeter, wahr-

Digitized by Google

scheinlich nicht einheitlicher Krystalle ab. Die Ausbeute betrug etwa 75 Proc. der berechneten.

I. 0,1558 g Subst.: 0,2507 g CO_2, 0,0708 g H_2O. — II. 0,1553 g Subst.: 0,2496 g CO_2, 0,0715 g H_2O. — III. 0,1718 g Subst.: 23,2 ccm N feucht (19°, 751 mm). — IV. 0,1652 g Subst.: 22,1 ccm N feucht (19°, 757,5 mm). — V. 0,2094 g Subst.: 0,1580 g AgCl. — VI. 0,2104 g Subst.: 0,1585 g AgCl.

$C_7H_9N_2O_2Cl$

Ber. C 44,55 H 4,81 N 14,86 Cl 18,81

Gef. C I. 43,88 II. 43,83 H I. 5,09 II. 5,15 N III. 15,27 IV. 15,25
„ Cl V. 18,62 VI. 18,64.

Der Körper färbt sich bei 230° gelblich und zersetzt sich unter Aufblähen bei 238—240°. In wäßriger Lösung spaltet er schon in der Kälte sofort Salzsäure, beim Kochen mit Wasser, leichter noch mit Natronlauge, Formaldehyd ab. Dabei entstehen schwer lösliche Kondensationsprodukte, deren Analysen am besten auf die Formel eines polymeren Dimethyluracils stimmen.

Ber. C 51,42 H 5,71 N 20,00

Gef. „ 52,08, 51,40, 51,83 „ 6,25, 5,96, 5,99 „ 19,42, 19,36, 19,13.

Einwirkung von Brom auf Dimethyl-chlormethyluracil. 5 g des Körpers wurden in 50 g Wasser aufgeschlämmt und tropfenweise Brom zugesetzt, bis die gelbe Farbe längere Zeit nicht verschwand. Es entstand ein voluminöser Niederschlag, der sich bald krystallinisch absetzte. Nach 24 Stunden wurde er abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Ausbeute 5,1 g. Der Körper zersetzte sich zwischen 160—170° unter Aufblähen, wurde wieder fest und schmolz dann unscharf zwischen 180° und 190°. Beim Liegen an der Luft wurde schon unter Gelbfärbung Brom abgespalten; beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser entstand unter Brom- und Formaldehydabspaltung 5-Brom-1,4-dimethyluracil vom Schmelzp. 231—233°. Dieses bildet sich natürlich auch, wenn man Bromwasser von vornherein in der Wärme einwirken läßt.

5 g des Körpers wurden in 75 ccm Wasser aufgeschlämmt und bis zur bleibenden Gelbfärbung mit Brom versetzt. Dann wurde zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten schieden sich 3,70 g tannenzweigartig zusammengewachsene Krystalle ab, die bei schnellem Erhitzen bei 231—233° schmolzen. Beim Eindampfen der Mutterlauge wurden noch 0,55 g, zusammen also 4,25 g = 73,2 Proc. der berechneten Ausbeute gewonnen.

Digitized by Google

I. 0,1679 g Subst.: 0,1428 g AgBr. — II. 0,2235 g Subst.: 0,1904 g AgBr. — III. 0,1860 g Subst.: 21,60 ccm N feucht (18°, 752 mm). — IV. 0,1818 g Subst.: 20,90 ccm N feucht (17°, 747 mm).

$C_6H_7N_2O_2Br$ Ber. Br 36,49 N 12,79
Gef. „ I. 36,19 II. 36,25 „ III. 13,21 IV. 13,05.

Zur Identifizierung wurde das Bromdimethyluracil durch Überführung von Dimethyluracil in Dibromoxydimethyluracil und Reduktion durch Kochen mit Alkohol dargestellt.[1])

Aus 5,6 g 1,4-Dimethyluracil (0,04 Mol) wurden durch Behandeln mit Bromwasser 8,3 g, durch Eindampfen der Mutterlauge noch 3,0 g, im ganzen also 11,3 g Dibromoxydimethyluracil vom Schmelzp. 168—169° = 88,8 Proc. der theoretischen Ausbeute erhalten. Härtel, welcher den Körper bereits früher[2]) dargestellt hat, gibt in seiner Inauguraldissertation (Hannover 1920) denselben Schmelzpunkt an. 5 g davon gaben beim Kochen mit Alkohol 2,5 g Bromdimethyluracil vom Schmelzp. 231—233°, das sind 72,1 Proc. der berechneten Menge. Den Körper kann man schneller bekommen, wenn man beim Bromieren des Dimethyluracils eine äquivalente Menge Formaldehyd zusetzt und allmählich zum Sieden erhitzt.

Die Mischprobe beider Körper schmolz bei 231—233°. Beim Kochen des Bromdimethyluracils mit Ammoniak wurde kein Brom abgespalten, der Schmelzpunkt stieg aber auf 236—237°. Die Mischung mit dem nicht mit Ammoniak behandelten Körper schmolz bei 231—233°.

0,1613 g Subst.: 18,50 ccm N feucht (16°, 756,5 mm) = 13,25 Proc. N, ber. 12,79 Proc.

Die beiden Stoffe sind also jedenfalls indentisch.

1,4,5-Trimethyluracil. 5,5 g Dimethylchlormethyluracil wurden in 150 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und allmählich 35 g granuliertes Zinn unter Umrühren und langsamem Erwärmen auf 60° eingetragen. Die Hauptmenge der Salzsäure wurde auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand in 700 ccm heißen Wassers aufgenommen. Die ungelösten und beim Erkalten abgeschiedenen Zinnverbindungen waren frei von organischer Substanz. Das Filtrat davon wurde mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit, die Lösung bis zur Krystallbildung eingedampft und die nach Erkalten abgeschiedenen schönen langen Nadeln

[1]) Vgl. A. **236**, 57 (1886). [2]) A. **422**, 84 (1921).

Digitized by Google

am anderen Morgen abfiltriert. Ausbeute 1,7 g, Schmelzp. 213 bis 215°. Aus dem Filtrat wurden noch 0,7 g, zusammen also 2,4 g oder 53,4 Proc. der theoretischen Ausbeute an Trimethyluracil gewonnen. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser schmolz es bei 217—218°. Der Schmelzpunkt änderte sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht. Der von Kircher[1]) durch Methylieren von 4,5-Dimethyluracil dargestellte Körper schmolz an demselben Thermometer ebenfalls bei 217—218°. Kircher gibt 220,5—222° an. Die Mischung beider Präparate schmolz ebenfalls bei 217—218°. Es empfiehlt sich nicht, die Lösung nach dem Ausfällen des Zinns zu stark einzudampfen, weil dabei das Trimethyluracil teilweise zersetzt wird, so daß es nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmelzp. 212—213° und eine ganz andere Krystallform zeigte. Die Mischung mit dem reinen Präparat schmolz bei 213—215°. Die Stickstoffbestimmung ergab 18,45 Proc. statt der berechneten 18,18 Proc.

Hexamethylbisuracil. Auch auf 1,3,4-Trimethyluracil wirkt Formaldehyd unter den von Kircher angegebenen Bedingungen erst bei längerem Kochen ein, dabei entstehen aber untrennbare Gemische schwer löslicher Körper, Nach vielen Versuchen wurde auf folgende Weise ein einheitliches Produkt erhalten.

6,16 g Trimethyluracil = 0,04 Mol wurden in 25 ccm Wasser und 2,5 ccm konzentrierter Schwefelsäure in der Siedehitze gelöst und nach Entfernen der Flamme 4 g Formalin = 0,053 Mol zugesetzt. Nach kurzer Zeit bildeten sich seidenglänzende, sternförmig zusammengewachsene Nädelchen; nach $^1/_2$ Stunde war die Lösung zu einem Krystallbrei erstarrt. Nach 24 Stunden wurde abgesaugt. Ausbeute 4,95 g = 80,4 Proc. der berechneten Menge. Beim Erhitzen der Mutterlauge erfolgte wieder Bildung von Krystallen, doch wurden diese nicht verwertet, da sie wahrscheinlich Gemische darstellten.

I. 0,2257 g Subst.: 0,4533 g CO_2, 0,1261 g H_2O. — II. 0,2158 g Subst.: 0,4321 g CO_2, 0,1195 g H_2O. — III. 0,2294 g Subst.: 35,40 ccm N feucht (13,5°, 756 mm). — IV. 0,2138 g Subst.: 32,90 ccm N feucht (13,5°, 753 mm).

$C_{14}H_{20}N_4O_4$

Ber. C	54,54		H	6,49		N	18,18	
Gef. „	I. 54,79	II. 54,63	„	I. 6,25	II. 6,20	„	III. 18,08	IV. 17,89.

Ein in derselben Weise durchgeführter Versuch, bei dem

[1]) A. 385, 305 (1911).

Digitized by Google

statt der Schwefelsäure 2,4 ccm konzentrierte Salzsäure verwendet wurden, lieferte eine Ausbeute von 5,1 g = 82 Proc. der berechneten.

0,2116 g Subst.: 0,4245 g CO_2, 0,1214 g H_2O.

Gef. C 54,73 H 6,42.

Bei zwei weiteren in derselben Weise mit Salzsäure angestellten Versuchen wurden Ausbeuten von 89,7 und 94,2 Proc. der berechneten erhalten. Eins der Präparate wurde nochmals analysiert, um die Bildung eines einheitlichen Körpers sicher zu stellen.

0,2061 g Subst.: 0,4109 g CO_2, 0,1167 g H_2O.

Gef. C 54,39 H 6,34.

Der Körper zersetzt sich bei 300—310° unter Braunfärbung, er löst sich nur in konzentrierten Säuren und wird durch Wasser wieder gefällt. Eisessig löst in der Wärme nur eine geringe Menge, die beim Erkalten auskrystallisiert. Bromwasser wird nur sehr langsam entfärbt.

Um Aufschluß über die Rolle des Formaldehyds bei der Polymerisation zu gewinnen (vgl. Einleitung) wurden folgende Versuche angestellt.

I. 1,54 g Trimethyluracil = 0,01 Mol wurden in 5 ccm konzentrierter Salzsäure und 5 ccm Wasser in der Siedehitze gelöst und 0,375 g Formalin = 0,005 Mol nach Entfernen der Flamme zugesetzt. Ausbeuten 1,21 g und 1,25 = 79 und 81 Proc. der berechneten an Hexamethylbisuracil.

II. 1,54 g Trimethyluracil und 0,188 g Formalin = 0,0025 Mol. Ausbeuten 0,60 = 39 Proc. und 0,85 = 55 Proc., im Mittel 0,47 Proc.

III. 1,54 g Trimethyluracil und 0,094 g Formalin = 0,00125 Mol. Ausbeute 0,40 g = 26 Proc.

IV. Wie Versuch II, nur noch 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Ausbeute 0,80 g = 52 Proc.

V. Beim Lösen von Trimethyluracil in heißer konzentrierter Salzsäure und Eindampfen zur Trockene wurde die Substanz unverändert zurückerhalten.

Um festzustellen, ob bei Anwendung eines sehr großen Überschusses von Salzsäure analog wie beim 1,4-Dimethyluracil ein Chlormethyltrimethyluracil entstehen würde, wurden 3,08 g Trimethyluracil = 0,02 Mol in 75 ccm heißer konzentrierter Salzsäure gelöst und 1,5 g Formalin = 0,02 Mol zugesetzt. Nach 24 Stunden war nichts auskrystallisiert. Beim Verdünnen mit Wasser schieden sich 2,0 g oder 66 Proc. der berechneten Menge von Hexamethylbisuracil in schönen Nadeln aus.

0,1660 Subst.: 26,2 ccm N feucht (15°, 760 mm) = 18,39 Proc. N; berechnet 18,18 Proc.

Dibromhexamethylbisuracil. 10 g Hexamethylbisuracil wurden mit trockenem Brom übergossen, wobei sofort heftige Brom-

Digitized by Google

wasserstoffentwicklung eintrat. Nach Abrauchen des Broms auf dem Wasserbade hinterblieb ein rötlich gelber Körper, der fein gepulvert, mit Äther digeriert und dann einige Male mit Wasser ausgekocht wurde, bis er rein weiß oder höchstens ganz schwach gelblich gefärbt war. Ausbeute 14,5 g oder 96 Proc. der berechneten Menge. Der Körper beginnt bei 215° sich braun zu färben und schmilzt dann scharf unter Aufblähen bei 249—251°.

0,1881 g Subst.: 0,1509 g AgBr.

$C_{14}H_{18}N_4O_4Br_2$ Ber. Br 34,30 Gef. 34.14.

Das Dibromhexamethylbisuracil wird durch Kochen mit Alkali weitgehend unter Methylaminabspaltung zersetzt. Nach Neutralisieren und Eindampfen blieb ein roter Syrup zurück, der sich durch Aufnehmen in Alkohol oder Äther leicht vom Alkalibromid trennen ließ. Einheitliche Substanzen konnten daraus nicht gewonnen werden. Zur Darstellung einer solchen bewährte sich folgendes Verfahren.

10 g Dibromhexamethylbisuracil wurden in 500 ccm Wasser aufgeschlämmt und mit 25 g frisch gefälltem Bleioxydhydrat 24 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei sich die Lösung allmählich tief rot färbte. Nach dem Erkalten wurde filtriert, aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt und die Lösung bis zur Krystallbildung eingedampft. Beim Erkalten krystallisierten 0,5 g sehr lange, feine, haarartige Nadeln aus. Aus Wasser, in dem sie in der Hitze sehr leicht löslich waren, umkrystallisiert, schmolzen sie nach allmählicher Braunfärbung von 252° an bei 258—260°. Ausbeute 0,4 g.

0,1398 g Subst.: 0,2688 g CO_2, 0,0650 g H_2O. — 0,1548 g Subst.: 21,8 ccm N feucht (18,2°, 769,5 mm).

Gef. C 52,44 H 5,20 N 16,39.

Die Analysen stimmen annähernd mit denen des weiter unten beschriebenen Hauptproduktes vom Schmelzp. 291—293° überein. Eine genauere Untersuchung war wegen Materialmangels nicht möglich.

Die erste Lösung hinterließ beim vollständigen Eindampfen 1,1 g eines amorphen roten, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Körpers.

Das nach Abfiltrieren der Lösung zurückgebliebene Gemenge von Bleiverbindungen und organischer Substanz wurde mit mäßig warmer verdünnter Essigsäure längere Zeit zur Lösung des Bleioxyds und Bleibromids behandelt. Es blieben 5 g eines Körpers zurück, der bei 288—290° schmolz. Er wurde in konzentrierter Salzsäure gelöst und mit Wasser gefällt. Ausbeute 4 g. Da die Salzsäure noch Bleireaktion zeigte, wurde die Umfällung noch einmal wiederholt. Die Substanz erwies sich nun als bleifrei. Ausbeute 3,8 g. Der Körper krystallisierte in kleinen derben Nädelchen und schmolz bei 291—293°. In heißem Wasser war er sehr schwer löslich.

I. 0,1542 g Subst.: 0,2928 g CO_2, 0,0787 g H_2O. — II. 0,1726 g Subst.: 0,3291 g CO_2, 0,0892 g H_2O. — III. 0,1740 g Subst.: 24,40 ccm N feucht

Digitized by Google

(18,2°, 754 mm). — IV. 0,2202 g Subst.: 12,50 ccm. n/5-H_2SO_4 nach Kjeldahl.

Gef. C I. 51,79 II. 52,00 H I. 5,71 II. 5,78 N III. 16,00 IV. 15,90.

Bei weiteren Analysen wurden gefunden:

C 51,67, 51,82, 51,54, 51,46, 51,72, 51,75
H 5,81, 5,82, 5,86, 5,78, 5,97, 5,68
N 15,99, 15,92, 16,02, 16,27, 16,05.

Zu einem Teil der Analysen wurde aus Wasser umkristallisierte Substanz verwendet. Die Mittelwerte der Analysen stimmen, abgesehen von dem um fast 1½ Proc. zu niedrig gefundenen Stickstoff am besten auf die Formel $C_{14}H_{18}N_4O_5$.

Ber. C 52,15 H 5,63 N 17,39
Gef. „ 51,68 „ 5,79 „ 16,02.

Etwas besser würden sich die gefundenen Werte der Formel

$C_{15}H_{20}N_4O_6$ Ber. C 51,11 H 5,73 N 15,91

anpassen; doch läßt sich eine Deutung der Entstehung und Struktur einer solchen Verbindung nicht geben.

III. Synthese methylierter Harnsäuren nach Behrend und Roosen;

von *August Prüsse.*[1])

Die folgende Untersuchung wurde angestellt, um den Anwendungsbereich der Harnsäuresynthese von Behrend und Roosen[2]) zu ermitteln. von Loeben[3]) hat bereits durch Kondensation von 3-Methylisodialursäure δ-Methylharnsäure erhalten, die zuerst für 1-Methylharnsäure gehalten, später aber als 3-Methylharnsäure erkannt wurde.[4]) Bei der Kondensation von Isodialursäure mit Methylharnstoff wurde nur 7-Methylharnsäure gefunden. Bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd lieferte sie β-Methylallantoin. Dieses bildet sich aber,

[1]) Über Einzelheiten vgl. die Inauguraldissertation Hannover 1924.
[2]) A. 251, 235 (1889). [3]) A. 298, 181 (1897).
[4]) A. 323, 160 (1902).

Digitized by Google

wie Fischer[1]) festgestellt hat, nur aus 1- und 7-Methylharnsäure, während 9-Methylharnsäure, welche auch hätte entstehen können, α-Methylallantoin gibt. Ob nicht hier wie bei den anderen Kondensationen mit Methylharnstoff ganz geringe Mengen der 9-Methylharnsäuren entstehen, muß dahingestellt bleiben. Durch Kuppelung von Isodialursäure mit symmetrischem Dimethylharnstoff wurde 7,9-Dimethylharnsäure erhalten, das einzig mögliche Produkt. Zum Überfluß wurde die Säure noch zu dem von Biltz und Bülow[2]) dargestellten 7,9-Dimethylharnsäureglykol oxydiert. 3-Methylisodialursäure gab mit Methylharnstoff 3,7-Dimethylharnsäure, deren Konstitution durch Chlorierung zu der von Biltz und D'amm[3]) beschriebenen 3,7-Dimethyl-5-chlor-Δ4,9-isoharnsäure vom Schmelzpunkt 167—170° bewiesen wurde.

Versuche, die 3-Methylisodialursäure mit symmetrischem Dimethylharnstoff zu 3, 7,9-Trimethylharnsäure zu vereinigen, führten nicht zum Ziel. Vielmehr bildete sich merkwürdigerweise Methylisobarbitursäure zurück. Diese entstand auch beim Kochen von Methylisodialursäure mit konzentrierter Salzsäure allein ohne Zusatz des Harnstoffs. von Loeben hatte diese Kondensation auch schon erfolglos versucht.

Weitere Versuche wurden mit 1-Methylisodialursäure angestellt. Mit Harnstoff gab sie, wie zu erwarten, 1-Methylharnsäure, welche durch das charakteristische Magnesiumsalz erkannt wurde.

Mit Methylharnstoff entstand 1,7-Dimethylharnsäure, welche durch Überführung in die von Biltz und Damm[4]) dargestellte 1,7-Dimethyl-5-chlor-Δ4,9-isoharnsäure gekennzeichnet wurde.

Die Kondensation mit symmetrischem Dimethylharnstoff gelang ebenso wenig wie bei der 3-Methylisodialursäure. Es entstand ein Produkt vom Schmelzp. 195—197°, für das sich aus den Analysen keine einfache Formel berechnen ließ. Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure allein wurde auch hier Methylisobarbitursäure zurückgebildet.

Versuche die 1,3-Dimethylisodialursäure mit Harnstoff oder methylierten Harnstoffen zu kondensieren, schlugen fehl, da diese

---

[1]) B. 32, 2723 (1899).
[2]) A. 423, 167 (1921).
[3]) A. 406, 29 (1914).
[4]) A. 413, 142 (1917).

Digitized by Google

Säure auffälligerweise im Gegensatz zu den bisher bekannten Isodialursäuren in Wasser und konzentrierten Säuren schwer löslich ist.

Nach der Methode von Behrend und Roosen lassen sich also darstellen: 1-, 3- und 7-Methyl-, 1,7-, 3,7- und 7,9-Dimethyl-, nicht aber 9-Methyl-, 1,3-, 1,9-, 3,9-Dimethylharnsäure und keine der 4-Trimethylharnsäuren oder Tetramethylharnsäure.

Methylharnstoff reagiert immer so, daß das Methyl in Stellung 7 geht. Bei der Kondensation von 3-Methylisodialursäure mit Methylharnstoff ist die verhältnismäßig große Ausbeute bemerkenswert.

Symmetrischer Dimethylharnstoff läßt sich nur mit Isodialursäure, nicht aber mit deren Methylderivaten vereinigen.

1-Methyl- und 1,3-Dimethylisodialursäure krystallisieren merkwürdigerweise ohne Konstitutionswasser, die zuletzt genannte fällt auch durch ihre Schwerlöslichkeit auf.

7-Methylharnsäure. 9 g = 0,05 Mol rohe, bei 100° getrocknete Isodialsäure wurden mit der gleichen Menge Methylharnstoff und 60 g konzentrierter Schwefelsäure etwa 5 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Die Lösung wurde nach dem Erkalten in 200 ccm Wasser gegossen. Der rötlichbraune Niederschlag wurde nach 24 Stunden abfiltriert; er wog 2 g = 22 Proc. der theoretischen Ausbeute. Er wurde in etwa 35 ccm heißen Wassers unter Zusatz von etwas Ammoniak gelöst, mit Tierkohle entfärbt. Aus dem angesäuerten Filtrat fiel ein noch etwas gelblich gefärbter Niederschlag, der nochmals aus siedendem Wasser umkrystallisiert, weiße glänzende Nädelchen darstellte. Ausbeute 0,67 g = 7,36 Proc. der berechneten. Aus der Mutterlauge wurden noch 0,58 g braun gefärbte Säure gewonnen.

Bei einem zweiten Versuch wurden aus 7,20 g roher Isodialursäure = 0,04 Mol 1,5 g = 20,6 Proc. rohe und 0,6 g = 8,24 Proc. reine Säure erhalten und aus der Mutterlauge noch 0,3 g gelb gefärbte.

Biltz und Heyn[1]) benutzten Salzsäure als Kondensationsmittel, sie soll bessere Ausbeuten geben als Schwefelsäure.

12,6 g rohe Isodialursäure = 0,07 Mol, 14,8 g Methylharnstoff = 0,2 Mol wurden in 52 ccm konzentrierter Salzsäure ge-

[1]) A. 413, 112 (1917).

Digitized by Google

löst und 10 Minuten zum Kochen erhitzt. Die beim Verdünnen mit 200 ccm Wasser ausfallende rohe Harnsäure wurde nach 6 Tagen abfiltriert. Ausbeute 2,8 g = 22,2 Proc. der theoretischen. An reiner Säure wurden 1,0 g = 7,9 Proc., aus der Mutterlauge noch 0,49 g schwach gelb gefärbte gewonnen.

Ein Kontrollversuch gab aus 5,4 g = 0,03 Mol Isodialursäure 1,2 g = 22,2 Proc. rohe und 0,45 g = 8,30 Proc. reine Säure, aus der Mutterlauge noch 0,4 g gelblich gefärbte gewonnen.

1,5497 g verloren bei 150° 0,1319 g H_2O; 0,2174 g Subst.: 0,2880 g CO_2, 0,0819 g H_2O. — 0,1143 g Subst.: 28,0 ccm N feucht (25°, 760 mm).

$C_6H_6N_4O_3.H_2O$	Ber. H_2O 9,00	C 36,00	H 4,00	N 28,00
	Gef. „ 8,55	„ 36,13	„ 4,22	„ 27,19.

0,1626 g Subst., bei 150° getrocknet, 0,2363 g CO_2, 0,0530 g H_2O.

$C_6H_6N_4O_3$	Ber. C 39,55	H 3,29	
	Gef. „ 39,63	„ 3,64.	

Nach Fischer[1]) krystallisiert 7-Methylharnsäure aus rasch abgekühlter Lösung mit 1 Mol H_2O; bei langsamer Abkühlung scheint ein Gemisch von wasserhaltiger und wasserfreier Säure zu entstehen. 9-Methylharnsäure krystallisiert wasserfrei und löst sich erst in 1830 Teilen siedenden Wassers, während die 7-Methylharnsäure von allen methylierten Harnsäuren am leichtesten löslich ist. Gelegentlich des Umkrystallisierens wurde gefunden, daß etwa 200 Teile siedenden Wassers zur Lösung nötig waren.

Die Säure schmolz unter Zersetzung bei 370—372°, Fischer gibt 370—380° an. Bei der Oxydation der Säure mit Bleisuperoxyd nach Fischer und Ach[2]) wurden aus 2 g = 0,01 Mol 0,4 g β-Methylallantoin = 21 Proc. der theoretischen Ausbeute erhalten, welches nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei langsamem Erhitzen bei 211—213°, bei raschem bei 217—219° schmolz. Fischer gibt den Schmelzpunkt bei raschem Erhitzen zu 219—221° (korr. 225—227°) an. Ein hier aus 7-Methylharnsäure dargestelltes Präparat von β-Methylallantoin schmolz ebenso wie ein durch Methylierung von Allantoin nach Behrend und Zieger[3]) dargestelltes bei raschem Erhitzen bei 217—219°, die Mischung mit dem aus synthetischer Methylharnsäure erhaltenen zeigte denselben Schmelzpunkt.

7,9-Dimethylharnsäure. 5,4 g = 0,03 Mol. rohe Isodialursäure und 6,16 g symmetrischer Dimethylharnstoff wurden mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure 5 Minuten gekocht. Dabei schied sich ein dicker Krystallbrei aus. Nach dem Erkalten wurde mit 200 ccm Wasser verdünnt, der Niederschlag, 0,34 g gelb ge-

[1]) B. 28, 2492 (1895).
[2]) B. 32, 2746 (1899).
[3]) A. 410, 372 (1915).

Digitized by Google

färbte Dimethylharnsäure, nach 48 Stunden abfiltriert und wie bei der 7-Methylharnsäure beschrieben, gereinigt. Die Ausbeute an rein weißen Krystallen betrug 0,26 g = 4,8 Proc. der berechneten.

Bei einem zweiten ebenso angestellten Versuch wurden aus 10,8 g = 0,06 Mol Isodialursäure 0,72 g rohe und 0,51 g reine Dimethylharnsäure gewonnen, entsprechend 6,7 und 4,7 Proc. der berechneten Menge.

Ein dritter Versuch ergab aus 10,8 g Isodialursäure nach vierwöchigem Stehen bei Zimmertemperatur 0,86 g rohe und 0,62 g reine Harnsäure. Aus der Mutterlauge vom Rohprodukt hatten sich, trotzdem die Lösung so lange gestanden hatte, nach längerer Zeit noch 0,44 g rein weiße Krystalle ausgeschieden, so daß die Ausbeute an reiner Saure 1,06 g = 9,8 Proc. der theoretischen betrug. Die schlechteren Ausbeuten bei den beiden ersten Versuchen erklären sich daher wohl durch die unvollständige Abscheidung der Säure.

Der Schmelzpunkt der Säure unter Zersetzung lag bei 393—395°. Biltz und Bülow[1]) beobachteten von 350° an Dunkelfärbung und bei 375° Aufschäumen, an besonders reinen Präparaten den Zersetzungspunkt gegen 390°.

0,1434 g Subst.: 0,2248 g CO_2, 0,0578 g H_2O. — 0,1868 g Subst.: 47,4 ccm N feucht (26°, 760 mm).

$C_7H_8N_4O_3$	Ber. C 42,86	H 4,08	N 28,57
	Gef. „ 42,75	„ 4,51	„ 28,02.

Die Dimethylharnsäure wurde nach Biltz und Bülow[2]) mit Chlorwasser zu 7,9 Dimethylharnsäure-4,5-glykol oxydiert. Erhalten wurden aus 0,66 g = 0,03 Mol 0,59 g rohes Glykol = 76,6 Proc. der berechneten Ausbeute. Das Glykol schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei schnellem Erhitzen bei 174—176°. Biltz und Bülow geben 175—176° (k. Th.) an.

3,7-Dimethylharnsäure. Nitrouracilkalium wurde nach der Vorschrift von Biltz und Heyn[3]) mittels Dimethylsulfat in 3-Methylnitrouracil übergeführt. Aus diesem wurde nach Lehmann[4]) 3-Methylisobarbitursäure und daraus nach von Loeben[5]) 3-Methylisodialursäure in einer Ausbeute von 60—68 Proc. der theoretischen gewonnen. Beim ersten Versuch wurde nur sirupförmige Säure, bei zwei weiteren wurden rosettenartig gruppierte Krystalle erhalten. Für die Darstellung der 3,7-Dimethylharnsäure erwiesen sich Sirup und Krystalle als fast gleich geeignet.

8,8 g rohe krystallisierte Methylisodialursäure = 0,05 Mol wurden mit 9-Methylharnstoff, etwa 0,12 Mol, in 40 ccm konzentrierter Salzsäure 10 Minuten gekocht. Schon nach wenigen Minuten trat unter lebhafter Gasentwicklung Abscheidung eines

[1]) A. **423**, 165 (1921).
[2]) A. **423**, 167 (1921).
[3]) A. **413**, 111 (1917).
[4]) A. **253**, 80 (1889).
[5]) A. **298**, 182 (1897).

Digitized by Google

dicken Niederschlages und heftiges Stoßen ein, so daß stark gerührt werden mußte. Dann wurde mit 80 ccm Wasser verdünnt und nach 2 Tagen abgesaugt. Die rohe Säure, 4,7 g, wurde in wenig heißer verdünnter Natronlauge gelöst und mit Salzsäure gefällt. Die Menge der schneeweißen Säure betrug jetzt 3,3 g, aus der Mutterlauge vom Rohprodukt schieden sich nach einigen Tagen noch 0,5 g weiße Krystalle ab. Zusammen wurden also 3,8 g = 39 Proc. der theoretischen Ausbeute erhalten. Bei einem zweiten Versuch wurden aus 8,8 g sirupförmiger Methylisodialursäure 3,05 g = 31 Proc. gewonnen.

Der Schmelzpunkt lag bei 395—400° unter Zersetzung. Biltz und Damm[1]) geben 398—400° an. 3,9-Dimethylharnsäure zersetzt sich nach Biltz und Krzikalla[2]) bei 410—420°.

I. 0,1745 g Subst.: 0,2747 g CO_2, 0,0740 g H_2O. — II. 0,1366 g Subst.: 0,2145 g CO_2, 0,0507 g H_2O. — III. 0,1590 g Subst.: 38,25 ccm N feucht (10°, 750 mm).

$C_7H_8N_4O_3$	Ber. C	42,85		H	4,08	N	28,57
	Gef. „	I. 42,93,	II. 42,83 „	I.	4,75, II. 4,15 „	III.	28,29.

Die Säure wurde nach Biltz und Damm durch Behandlung mit Chlor in Chloroformsuspension in 3,7-Dimethyl-5 chlor-Δ4,9-isoharnsäure übergeführt. Aus 1 g der Säure wurden 0,7 g = 63,6 Proc. der theoretischen Ausbeute an Chlorierungsprodukt erhalten. Dasselbe war in Wasser und Alkohol leicht löslich und schmolz bei 167—170° unter Zersetzung.

Biltz und Damm erhielten eine Ausbeute von 93 Proc. vom Schmelzpunkt 168—169° (k. Th.).

Versuch zur Darstellung der 3,7,9-Trimethylharnsäure. 8,8 g = 0,05 Mol rohe sirupförmige 3-Methylisodialursäure wurden mit einer Lösung von 9 g symmetrischem Dimethylharnstoff, etwa 0,1 Mol, in 40 ccm konzentrierter Salzsäure 10 Minuten gekocht, wobei lebhafte Gasentwicklung eintrat. Nach dem Erkalten wurde mit 80 ccm Wasser verdünnt. Es fiel sofort ein Niederschlag, der, nach 3 Tagen abgesaugt, 2,42 g wog. Bei zwei weiteren Versuchen wurden 1,38 und 2,55 g erhalten. 2 g ergaben, aus 250 ccm heißen Wassers umkrystallisiert, 1,5 g rein weiße Krystalle.

I. 0,1586 g Subst.: 0,2457 g CO_2, 0,0630 g H_2O. — II. 0,1520 g Subst.: 0,2345 g CO_2, 0,0595 g H_2O. — III. 0,1642 g Subst.: 28,3 ccm N feucht (18°, 750 mm).

---

[1]) A. **406**, 28 (1914). [2]) A. **423**, 262 (1921).

Digitized by Google

$C_8H_{10}N_4O_3$ (Trimethylharnsäure) Ber. C 45,72 H 4,76 N 26,67.
$C_5H_8N_2O_3$ (Methylisobarbitursäure) „ „ 42,25 „ 4,22 „ 19,72.
Gef. C I. 42,25 II. 42,08 H I. 4,45 II. 4,38 N III. 19,55.

Die Zahlen stimmen nicht auf Trimethylharnsäure, wohl aber auf Methylisobarbitursäure. Auch aus den Mutterlaugen wurde keine 3,7,9-Trimethylharnsäure erhalten. Da diese in 130 Teilen siedenden Wassers löslich ist, hätten wesentliche Mengen der Beobachtung wohl nicht entgehen können.

Die Eigenschaften des Reaktionsproduktes stimmten vollkommen mit denen der 3-Methylisodialursäure überein.

Auch beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure allein wurde aus Methylisodialursäure Methylisobarbitursäure erhalten. 8,8 g gaben 2,9 g, die alle Eigenschaften der Methylisobarbitursäure zeigte.

0,1640 g Subst.: 27,9 ccm N feucht (19°, 752 mm).
$C_5H_8N_2O_3$ (19,72) Gef. N 19,25.

1-Methylisobarbitursäure. 1-Methylnitrouracil wurde nach dem Verfahren von Behrend und Thurm[1]) aus 1,4-Dimethyluracil mit einer Ausbeute von 49,0, 49,7 und 53,7 Proc., im Mittel 50,8 Proc. der theoretischen erhalten. Nach ihnen ist Methylnitrouracilcarbonsäure gegen kochendes Wasser beständig und spaltet erst bei 140—150° Kohlensäure ab; dies tritt aber bei längerem Kochen mit Wasser ebenfalls vollständig ein.

Das 1-Methylnitrouracil wurde analog dem 3-Methylnitrouracil[2]) in 1-Methylisobarbitursäure übergeführt.

51,3 g = 0,3 Mol 1-Methylnitrouracil wurden mit Zinn und Salzsäure reduziert. Da die 1-Methylisobarbitursäure im Gegensatz zu der Isobarbitursäure und der 3-Methyl-säure leicht löslich ist, wurde die Hauptmenge der Salzsäure auf dem Wasserbade verdampft und nach dem Verdünnen mit Wasser das Zinn mit Schwefelwasserstoff herausgeschaft. Das Filtrat vom Schwefelzinn wurde zum dicken Krystallbrei eingedampft. Dieser wurde mit wenig kaltem Wasser gedeckt. Ausbeute 17,2 g vom Schmelzp. 220—225°. Nach zweimaligem systematischem Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser unter Verwendung von Tierkohle wurden daraus an 1-Methylisobarbitursäure erhalten: Kryst. I 8,55 g, Schmelzp. 247—249°. Kryst. II 2,21 g, Schmelzp. 243—245°, zusammen 10,76 g = 25,3 Proc. der theoretischen Ausbeute. Die Krystalle waren in

[1]) A. **323**, 171 (1902). [2]) Lehmann, A. **253**, 80 (1889).

Digitized by Google

heißem Wasser leicht lösliche, zu Büscheln vereinigte Nädelchen, die sich beim Liegen an der Luft rot färbten. Bei 110° verloren sie nicht an Gewicht.

0,1600 g Subst.: 0,2470 g CO_2, 0,0642 g H_2O. — 0,1348 g Subst.: 23,8 ccm N feucht (16°, 760 mm).

$C_5H_6N_2O_3$	Ber. C 42,25	H 4,22	N 19,72
	Gef. „ 42,11	„ 4,49	„ 20,05.

Aus der Mutterlauge wurden noch 0,7 g eines chlorfreien, in heißem Wasser ziemlich leicht löslichen, in Alkali löslichen Körpers, in Gestalt von Nadeln gewonnen, der sich bei 270° noch nicht veränderte. Aus den Analysen C 44,17 und 43,65, H 4,68 und 4,53, N 26,16 konnte eine annehmbare Formel nicht berechnet werden.

Bei einem zweiten Versuch wurden aus 51,3 g Methylnitrouracil 8,1 g Methylisobarbitursäure vom Schmelzp. 240—243° = 19 Proc. der theoretischen Ausbeute erhalten. Das erwähnte Nebenprodukt wurde nicht wieder aufgefunden.

Ein dritter Versuch ergab 7,6 g Methylisobarbitursäure vom Schmelzpunkt 243—246° = 17,8 Proc. und 1,1 g des Nebenproduktes.

1-Methylisodialursäure. 8,52 g = 0,06 Mol fein gepulverte 1-Methylisobarbitursäure wurden in 40 g Wasser aufgeschlämmt und 10 g Brom unter Kühlung in mehreren Portionen hinzugefügt. Dabei ging alles in Lösung, aus der das überschüssige Brom durch Ausäthern entfernt wurde. Dann wurde Bleicarbonat bis zur Neutralisation zugesetzt, filtriert, die Lösung mit Schwefelwasserstoff entbleit und im Vakuum bei 50° eingedampft. Es blieben 7,2 g schwach bräunlich gefärbte Krystalle vom Schmelzp. 95—100° = 76 Proc. der theoretischen Ausbeute zurück. Die Säure war in Wasser und Alkohol leicht löslich. Bei den Versuchen, sie aus diesen Lösungsmitteln umzukrystallisieren, blieb stets nur ein zäher Sirup zurück.

Bei drei weiteren Versuchen wurden 7,05 g = 74,4 Proc., 6,6 g = 69,6 Proc. und 6,5 g = 68.6 Proc. der theoretischen Ausbeute gewonnen.

Die Präparate von Versuch II und III waren amorph und stark rot gefärbt; der Schmelzpunkt ließ sich nicht bestimmen, da die Substanz an der Luft sofort feucht wurde. Das bei Versuch IV erhaltene Präparat war wieder krystallinisch und schmolz bei 103—108°.

Die 1-Methylisodialursäure verhielt sich ganz wie die 3-Methylisodialursäure. Die geringsten Verunreinigungen be-

Digitized by Google

wirkten die Bildung einer zähen, roten, hygroskopischen Masse. Mit Barytwasser gab die Säure wie die isomere eine veilchenblaue Färbung. Von der isomeren unterschied sie sich dadurch, daß sie ohne Wasser krystallisierte. Zu den Analysen diente bei 50° im Vakuum getrocknete, bei 95—100° schmelzende Säure.

1. 0,1877 g Subst.: 0,2531 g CO_2, 0,0685 g H_2O. — II. 0,2215 g Subst.: 0,2982 g CO_2, 0,0780 g H_2O. — III. 0,1802 g Subst.: 27,4 ccm N, feucht (20°, 760 mm).

$C_5H_6N_2O_4$	Ber. C	37,97		H	3,79		N	17,22
	Gef. „	I. 36,78	II. 36,72	„	I. 4,08	II. 3,94	„ III.	17,31.

1-Methylharnsäure. 6,32 g 1-Methylisodialursäure = 0,04 Mol wurden mit einer Lösung von 6,5 g Harnstoff, etwa 0,1 Mol, in 25 ccm konzentrierter Salzsäure 5 Minuten gekocht, wobei sich ein dicker Niederschlag abschied. Nach dem Abkühlen wurde mit 60 ccm Wasser verdünnt. Der nach 2 Tagen abgesaugte schwach gefärbte Niederschlag wog 0,73 g, nach dem Lösen in heißer Natronlauge und Fällen mit Salzsäure 0,65 g = 8,9 Proc. der theoretischen Ausbeute. Die Säure war immer noch schwach gelb gefärbt; sie war bei 400° noch nicht geschmolzen, fing aber an sich zu bräunen. Fischer und Clemm[1]) geben an, daß 1-Methylharnsäure bei 400° sich schwach zu bräunen anfängt und bei höherer Temperatur ohne zu schmelzen verkohlt.

Bei einem zweiten Versuch wurden 0,6 g = 8,2 Proc. der theoretischen Ausbeute gewonnen.

I. 0,1031 g Subst.: 0,1470 g CO_2, 0,0329 g H_2O. — II. 0,2024 g Subst.: 0,2910 g CO_2, 0,0659 g H_2O. — III. 0,1321 g Subst.: 34,5 ccm N, feucht (15°, 756 mm).

$C_5H_6N_4O_3$	Ber. C	39,56		H	3,30		N	30,77
	Gef. „	I. 38,89	II. 39,23	„	I. 3,57	II. 3,64	„	30,27.

Zur sicheren Kennzeichnung wurde nach Fischer und Clemm das Magnesiumsalz dargestellt. Aus 0,20 g der Säure wurden 0,234 g erhalten.

0,2336 g verloren bei 200° 0,0575 g H_2O und gaben 0,0518 g $MgSO_4$.

$C_{12}H_{10}N_8O_6Mg.7H_2O$	Ber. H_2O	24,61	Mg	4,68
	Gef. „	24,62	„	4,48.

1,7-Dimethylharnsäure. 6,32 g 1-Methylisodialursäure = 0,04 Mol wurden mit 7 g Methylharnstoff in derselben Weise

[1]) B. **30**, 3092 (1897).

Digitized by Google

wie mit Harnstoff kondensiert. Ausbeute an rein weißer 1,7-Dimethylharnsäure 0,23 g = 3,2 g der theoretischen. Bei zwei weiteren Versuchen wurden je 0,2 g der Säure = 2,5 Proc. gewonnen. Der Schmelzpunkt der mikroskopisch dünnen, beiderseits zugespitzten, häufig sternförmig verwachsenen Nädelchen lag bei 386—387°. Fischer und Clemm[1]) geben etwa 390°, Biltz und Damm[2]) etwa 387° an. Bei längerem Stehen der Mutterlauge schieden sich noch 0,12 g wasserhelle Krystalle ab, die bei 260° schmolzen.

0,1121 g Subst.: 0,1757 g CO_2, 0,0410 g H_2O.

$C_7H_8N_4O_3$	Ber. C 42,85	H 4,08
	Gef. „ 42,74	„ 4,09.

Zur Identifizierung wurde die Säure nach Biltz und Damm[3]) in die 1,7-Dimethyl-5-chlor-Δ-4,9-isoharnsäure übergeführt. Aus 0,5 g wurden 0,35 g erhalten. Die Substanz schmolz bei 124—127° unter Aufschäumen. Biltz und Damm geben 131° (k. Th.) an. Sie löste sich leicht in Wasser und Alkohol. An trockener Luft ließ sie sich einige Zeit aufbewahren, an feuchter zerfloß sie bald. Die von Biltz und Strufe[4]) aus 1,9-Dimethylharnsäure erhaltene 1,9-Dimethyl-4-chlor-Δ-5,7-isoharnsäure ist so hygroskopisch, daß der Schmelzpunkt sich nicht bestimmen läßt.

Bei den Versuchen, die 1-Methylisodialursäure mit symmetrischem Dimethylharnstoff zu kondensieren, wurde keine 1,7,9-Trimethylharnsäure gewonnen, sondern eine bei 195—197° schmelzende Substanz, deren Analysen noch am besten auf Methylisobarbitursäure stimmen, nicht aber der Schmelzpunkt.

3,16 g = 0,02 Mol 1-Methylisodialursäure wurden mit einer Lösung von 3,52 g Dimethylharnstoff in 15 ccm konzentrierter Salzsäure 10 Minuten gekocht, dann mit 20 ccm Wasser verdünnt. Nach 2 Tagen hatten sich 1,2 g rein weißer Krystalle vom Schmelzp. 195—197° abgeschieden. Der Schmelzpunkt änderte sich beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser nicht. Bei zwei weiteren Versuchen wurden 2,1 und 2,2 g derselben Substanz erhalten. Die 1,7,9-Trimethylharnsäure schmilzt bei 338°.[5])

I. 0,1224 g Subst.: 0,1908 g CO_2, 0,0555 g H_2O. — II. 0,1213 g Subst.: 0,1904 g CO_2, 0,0518 g H_2O. — III. 0,1047 g Subst.: 0,1651 g CO_2, 0,0452 g H_2O. — IV. 0,1282 g Subst.: 20,45 ccm N, feucht (15°, 752 mm). — V. 0,1307 g Subst.: 21,00 ccm N, feucht, 15°, 742 mm.

	Trimethylharnsäure $C_8H_{10}N_4O_3$				
Ber. C	45,72	H	4,76	N	26,67
	Methylisobarbitursäure $C_5H_6N_2O_3$				

[1]) B. **30**, 3096 (1897).
[2]) A. **413**, 142 (1917).
[3]) a. a. O.
[4]) A. **423**, 170 (1921).
[5]) A. **423**, 176 (1921).

Digitized by Google

Ber. C	42,25		H	4,22		N	19,72
Gef. „	I. 42,52	II. 42,81	„	I. 5,07	II. 4,78	„ IV.	18,39
„ „	III. 43,00		„	III. 4,83		„ V.	18,27.

Beim Kochen von 1-Methylisodialursäure mit Salzsäure allein wurde ähnlich wie bei der 3-Methylisodialursäure Methylisobarbitursäure zurückgewonnen. Aus 2,5 g der Säure bildeten sich beim Kochen mit 15 ccm konzentrierter Salzsäure und Verdünnen mit Wasser 1 g Krystalle vom Schmelzp. 210—240°. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser blieben 0,5 g vom Schmelzp. 247—250° und den Eigenschaften der 1-Methylisobarbitursäure.

Dimethylnitrouracil. Lehmann[1]) hat Dimethylnitrouracil durch Erhitzen von Kalium- oder Silber-3-methylnitrouracil mit Jodmethyl auf 120 bis 125° erhalten. Der Körper bildet sich auch beim Behandeln von 3-Methylnitrouracil mit Kali und Dimethylsulfat.

17,1 g 3-Methylnitrouracil (0,1 Mol) wurden in einer Lösung von 8,5 g Kali (etwa 0,15 Mol) in 100 ccm Wasser gelöst, 18 g Dimethylsulfat (etwa 0,15 Mol) auf einmal zugesetzt und unter Kühlung etwa $^1/_2$ Stunde geschüttelt, bis das Öl verschwunden war. Es fiel ein gelber Niederschlag, der abgesaugt und mit Wasser gedeckt wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 147—150°. Nach Lehmann schmilzt reines Dimethylnitrouracil bei 154,5°. Zur weiteren Verarbeitung ist das Rohprodukt hinlänglich rein. Die Ausbeute betrug 16 g = 78,8 Proc. der berechneten Menge. Bei zwei weiteren Versuchen wurden 74,9 und 87 Proc. erhalten.

Ferner wurde Dimethylnitrouracil nach dem Verfahren von Behrend und Dietrich[2]) dargestellt.

77 g Trimethyluracil = 0,5 Mol wurden in Anteilen von 8 g nitriert. Dann wurde alles vereinigt und mit 300 ccm Wasser verdünnt, wobei Kohlensäure entwich. Nach 24 Stunden wurde der Niederschlag, 33 g, abgesaugt, mit Äther gewaschen, in 350 ccm heißen Wassers gelöst und $^1/_2$ Stunde gekocht. Es krystallisierten 21 g Dimethylnitrouracil vom Schmelzpunkt 154—155° aus = 20,7 Proc. der theoretischen Ausbeute. Bei einem zweiten Versuch wurden 24,2 g = 23,8 Proc. gewonnen.

Nach der ersten Methode erhält man aus Methyluracil bei geringem Mehrverbrauch an Reagenzien fast die doppelte Ausbeute, wie nach der zweiten. Zu berücksichtigen ist allerdings, daß die zweite schneller zum Ziele führt und man gleich ein ganz reines Produkt gewinnt.

1,3-Dimethylisobarbitursäure. 60,9 g = 0,3 Mol Dimethylnitrouracil wurden nach der Methode von Lehmann[3]) mit Zinn und Salzsäure reduziert. Weiter wurde wie bei der Darstellung der 1-Methylisobarbitursäure (siehe oben) verfahren. Das entzinnte Filtrat wurde bis fast zur Trockne verdampft, der Rückstand in wenig heißem Wasser gelöst und mit Tierkohle ent-

[1]) A. **253**, 83 (1889). [2]) A. **309**, 278 (1899).
[3]) A. **253**, 80 (1889).

Digitized by Google

färbt. Beim Erkalten schieden sich 20 g Dimethylisobarbitursäure vom Schmelzp. 185—188° ab = 42,7 Proc. der theoretischen Ausbeute. Bei nochmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser krystallisierten schöne, farblose, verfilzte Nädelchen, 12,1 g, Schmelzp. 195—197°, aus und aus der Mutterlauge noch 5,17 g vom Schmelzp. 191—194°, zusammen also 17,27 g = 36,9 Proc. der berechneten Ausbeute.

Beim Eindampfen der Mutterlauge von der rohen Dimethylisobarbitursäure blieb ein Gemenge von Chlorammon und salzsaurem Amino-1,3-dimethyluracil zurück, welches durch Auswaschen mit wenig kaltem Wasser vom Chlorammon befreit wurde. Ausbeute 1,55 g rohes salzsaures Aminodimethyluracil = 3,33 Proc. der theoretischen.

Ein zweiter Versuch gab 13,73 g Dimethylisobarbitursäure vom Schmelzpunkt 194—198° und 2,00 g vom Schmelzp. 185—188°, zusammen 15,73 g = 33,6 Proc. der theoretischen Ausbeute; außerdem 0,15 g salzsaures Aminodimethyluracil. Ein dritter Versuch gab 8,8 g Dimethylisobarbitursäure vom Schmelzp. 192—195° und 5,9 g vom Schmelzp. 188—190°, zusammen 14,7 g = 31,4 Proc. und 0,51 g salzsaures Aminodimethyluracil.

Die Dimethylisobarbitursäure wurde lufttrocken analysiert.

0,2342 g Subst.: 0,4000 g CO_2, 0,1093 g H_2O. — 0,1793 g Subst.: 28,7 ccm N, feucht (15°, 742 mm).

$C_6H_8N_2O_3$	Ber. C 46,15	H 5,12	N 17,95
	Gef. „ 46,58	„ 5,22	„ 18,21.

1,3-Dimethylisodialursäure. 7,8 g = 0,05 Mol Dimethylisobarbitursäure wurden wie die 1-Methylisobarbitursäure (siehe oben) mit Bromwasser oxydiert. Das Filtrat vom Schwefelblei wurde auf dem Wasserbade etwas eingeengt. Schon in der Wärme schieden sich Krystalle von Dimethylisodialursäure ab, die, nach dem Erkalten abfiltriert, 3,4 g wogen und bei 220 bis 222° schmolzen. Bei weiterem Eindampfen wurden noch 1,5 g Krystalle erhalten, die dem Aussehen nach ein Gemenge von Dimethylisobarbitursäure und Dimethylisodialursäure waren. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurden daraus 0,23 g, Schmelzp. 218—220°, von der letzten und durch Einengen der Mutterlauge 1 g, Schmelzp. 186—189°, von der ersten Säure gewonnen. Beim Eindampfen der ersten Mutterlauge bleibt ein dunkelroter Sirup zurück.

Bei einem zweiten Versuch wurden 2,32 g Dimethylisodialursäure, Schmelzp. 218—220°, und 3,10 g unveränderte Dimethylisobarbitursäure erhalten. Ein dritter gab 2,72 g Isodialursäure vom Schmelzp. 220—222° und 1,74 g Isobarbitursäure. Die Ausbeuten an Dimethylisodialursäure

Digitized by Google

betrugen also 42,2, 27,0 und 31,7 Proc. der theoretischen; auf umgesetzte Isobarbitursäure berechnet 48,4, 44,8 und 40,7 Proc.

Die 1,3-Dimethylisodialursäure krystallisierte in schönen, glänzenden Blättchen von rhombischer Gestalt. Sie löste sich in etwa 300 Teilen heißen Wassers, wodurch sie sich von den bisher bekannten, sehr leicht löslichen Isodialursäuren unterscheidet. In Alkohol und Äther war sie fast unlöslich. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz lag bei 227—229°. Bei 105° verlor sie nicht an Gewicht.

0,1709 g Subst.: 0,2622 g CO_2, 0,0693 g H_2O. — 0,1888 g Subst.: 26,2 ccm N, feucht (14°, 758 mm).

$C_6H_8N_2O_4$	Ber. C 41,86	H 4,65	N 16,28
	Gef. „ 41,84	„ 4,54	„ 16,21.

Infolge ihrer Schwerlöslichkeit ließ sich die Säure nicht mit Harnstoff vereinigen.

Bei dem Versuche, die Kondensation in der mehrfach beschriebenen Weise mit Hilfe von Salzsäure zu bewirken, wurden von 1,72 g angewandter Substanz vom Schmelzp. 220—222° 1,55 g vom Schmelzp. 218—222° zurückgewonnen; bei einem anderen, bei dem statt der Salzsäure Schwefelsäure verwendet wurde, 1,33 g vom Schmelzp. 216—219°.

IV. Zur Geschichte der Harnsäuresynthesen;

von *Robert Behrend.*

Die erste Synthese der Harnsäure hat bekanntlich Horbaczewski veröffentlicht.[1]) Er erhielt sie durch Schmelzen von Glykokoll, Trichlormilchsäureamid, freier Trichlormilchsäure und Monochloressigsäure mit Harnstoff.

In der Literatur findet sich keine Mitteilung über eine Nachprüfung von Horbaczewskis Angaben, obgleich die Bildung von Harnsäure aus Glykokoll und Monochloressigsäure und die von ihm aufgeführte Entstehungsgleichung sehr wenig Wahrscheinlichkeit für sich haben.

[1]) **M. 3** 796 (1882); **6**, 356 (1885); **8**, 201 u. 584 (1887).

Digitized by Google

Auf meine Veranlassung hat Herr Eduard Hoffmann gelegentlich seiner Diplomprüfungsarbeit diese Lücke ausgefüllt.

Wie zu erwarten, konnte bei genauem Arbeiten nach Horbaczewskis Angaben bei vielen Versuchen aus der Harnstoffschmelze von Glykokoll keine Substanz gewonnen werden, welche die Murexidreaktion gegeben hätte, obgleich alle Fraktionen bis auf die letzten Mutterlaugen daraufhin untersucht wurden und alle nach Zusatz von 2 Proc. Harnsäure diese Reaktion schwach aber deutlich, nach Zusatz von 5 Proc. sehr deutlich gaben. Nach Horbaczewski sollen wenigstens 5 Proc. Harnsäure entstehen.

Die Bildung von Harnsäure aus Trichlormilchsäure und Trichlormilchsäureamid ist dagegen leicht verständlich und in der Tat wurden aus je 10 g Trichlormilchsäureamid nach Horbaczewskis Vorschrift im Mittel 0,9 g Harnsäure gewonnen. Die Substanz zeigte alle Eigenschaften der Harnsäure, intensive Murexidreaktion, Reduktion von Fehlingscher Lösung und Silbernitrat. Aus der Lösung in Kalilauge wurde durch Kohlensäure das schwer lösliche saure Kalisalz gefällt. Die Krystalle stellten noch nicht die rechtwinkligen Täfelchen der ganz reinen Säure dar, sie waren vielmehr unregelmäßig begrenzt, wie die der unreinen Säure.

Horbaczewski bleibt also jedenfalls, wenn auch seine Angaben nicht überall zutreffen dürften, das Verdienst der ersten Harnsäuresynthese.

(Geschlossen den 5. Januar 1925.)

Digitized by Google

Phenanthrenchinon-3-azid und seine saure Zersetzung;

von *Kurt Brass* und *Grete Nickel.*

[Aus dem Chemischen Laboratorium des Deutschen Forschungsinstituts für Textilindustrie Stuttgart-Reutlingen.]

(Eingelaufen am 4. Dezember 1924.)

Von den Mono-aziden des Phenanthrenchinons schien nach früheren Ergebnissen[1]) das noch unbekannte *Phenanthrenchinon-3-azid* eines eingehenden Studiums hinsichtlich des Verlaufes seiner sauren Zersetzung wert zu sein. Dieselbe konnte *in zwei Richtungen* verlaufen, weil sowohl die Bildung von 3-Amino-2-oxy- als auch die Bildung von 3-Amino-4-oxy-phenanthrenchinon theoretisch möglich war. Aus dem ersten Oxy-amin würde man zu dem von der Zersetzung des Phenanthrenchinon-2-azids her bekannten β-Dioxy-phenanthrenchinon aus dem letzteren zu Morpholchinon[2]) gelangen.

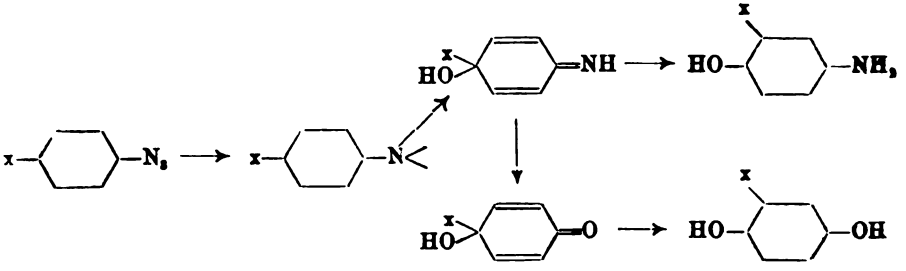
Diese Erwartungen haben sich jedoch *nicht* erfüllt. *Bei der Zersetzung des Phenanthrenchinon-3-azids mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration wird 3-Amino-phenanthrenchinon zurückgebildet.* Außerdem treten in beträchtlichen Mengen *hochmolekulare Nebenprodukte,* aber keinerlei Amino-oxy- oder Dioxy-phenanthrenchinone auf. Das Phenanthrenchinon-3-azid zeigt also ein Verhalten, das *durchaus verschieden* ist von dem Verhalten des Phenanthrenchinon-2- und insbesondere des Phenanthrenchinon-4-azids.

Diese Verschiedenheit ist auf den *besonderen Charakter der Stellung 3 im Phenanthrenchinon* zurückzuführen, der dadurch bedingt ist, daß diese Stellung einer *Ketogruppe* in p gegenübersteht. Die *2-Stellung* hingegen ist p-ständig der *Diphenylbindung*: Phenanthrenchinon-2-azid gibt bei seiner Zersetzung o-Oxy-2-amino-phenanthrenchinon und 2-Amino-phenanthrenchinon. Der *4-Stellung* befindet sich in p- überhaupt *kein Substituent* gegenüber: Phenanthrenchinon-4-azid gibt bei seiner

[1]) K. Brass mit E. Ferber u. J. Stadler, B. 57, 121, 128 (1924).
[2]) E. Vongerichten, B. 32, 1522 (1899).

Digitized by Google

Zersetzung p-Oxy-4-amino-phenanthrenchinon bzw. 1,4-Dioxyphenanthrenchinon und gar kein Amin. Daß Substituenten auf den Verlauf der Azidzersetzung von bedeutendem Einfluß sind, geht auch aus den Arbeiten über Arylazide von E. Bamberger[1]) hervor. Diese zeigen jedoch, daß ein zur Azidgruppe in p-Stellung stehender *Substituent x* bei der Zersetzung aus seiner p-Stellung *verdrängt* werden kann.



Im Phenanthrenchinon haben die Ketogruppe und die Diphenylbindung die Rolle der Substituenten übernommen, aber eine Verdrängung, d. h. Wanderung dieser Substituenten ist natürlich nicht möglich. Infolgedessen und wohl auch aus dem Grunde, weil eben der besondere Charakter der 3-Stellung im Phenanthrenchinon den Eintritt der Hydroxylgruppe in ihren o-Stellungen (2 und 4) bei dieser Reaktion nicht zuläßt, kommt es zur Rückbildung von 3-Amino-phenanthrenchinon. Die 2-Stellung jedoch, obwohl ebenfalls einem starren Substituenten gegenüber, nimmt wenigstens in einer o-Stellung (3) bereitwilligst die Hydroxylgruppe auf.

Der außergewöhnliche Charakter der 3-Stellung macht sich auch schon bei der Gewinnung des Ausgangsmaterials *3-Nitrophenanthrenchinon* bemerkbar. Die Einführung der Nitrogruppe in die 3-Stellung gelingt nur bei der Einwirkung von Acetylsalpetersäure auf 9,10-Diaminophenanthren-chlorhydrat, während die direkte Nitrierung des Phenanthrenchinons nicht zum Ziele führt. Da die Ausbeuten recht gering sind (20—26 Proc.), so ist 3-Nitro-phenanthrenchinon ein schwer zugängliches Ausgangsmaterial. Der weitere Weg seiner Reduktion zum *3-Amino-phenanthrenchinon* dagegen bietet keine Schwierigkeiten,

[1]) A. 424, 233 (1921); E. Bamberger u. J. Brun, Helv. 6, 935, 942 (1923).

Digitized by Google

wenn man als Reduktionsmittel Natriumhydrosulfit zur Anwendung bringt.

Das nächste Ziel, die Überführung von 3-Amino-phenanthrenchinon in Phenanthrenchinon-3-azid, läßt sich bei Anwendung jener Methoden leicht erreichen, welche zur Gewinnung der Phenanthrenchinon-azide der 2- und der 4-Reihe aus den entsprechenden Aminophenanthrenchinonen gedient hatten.[1])

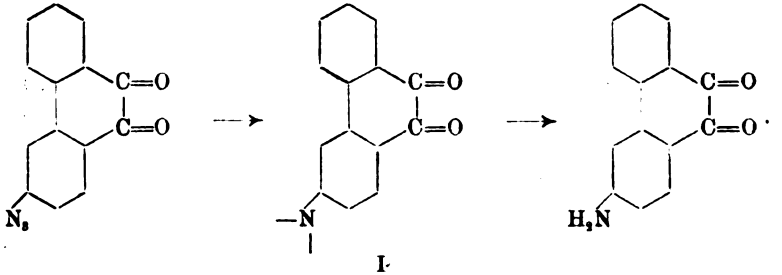
Das chemische Verhalten von Phenanthrenchinon-3-azid ist sehr bemerkenswert. Seine Zersetzung wurde zunächst mit derselben *verdünnten Schwefelsäure* (*2 Vol. Schwefelsäure, 1 Vol. Wasser*) versucht, welche früher mit Erfolg die Zersetzung des 2- wie des 4-Azids in die richtigen Bahnen gelenkt hatte. Beim 3-Azid jedoch ergibt die Zersetzung mit dieser Schwefelsäure ein schwarzes Produkt, das schon bei oberflächlicher Prüfung mit Alkali erkennen läßt, daß es kein Amino-oxyphenanthrenchinon und überhaupt *keine alkalilöslichen Bestandteile* enthält. Dagegen findet man in ihm sehr große Mengen von *zurückgebildetem 3-Amino-phenanthrenchinon*. Es wurden bis zu 60 Proc. derjenigen Aminmenge festgestellt, welche zu erwarten gewesen wäre, wenn das gesamte Azid sich in Amin umgewandelt hätte. Der Rest sind unlösliche *hochmolekulare Nebenprodukte*. Eine *verdünntere Schwefelsäure* (1:3) aber läßt das *3-Azid* zum größten Teil *unangegriffen* zurück, während der kleinere Teil auch wieder zu *3-Amino-phenanthrenchinon* umgesetzt wird. 17-proc. Schwefelsäure greift das 3-Azid überhaupt nicht mehr an. Auch bei extremer Erhöhung der H_2SO_4-Konzentration, nämlich bei stundenlanger Einwirkung von kalter, *konz. Schwefelsäure* auf 3-Azid werden ungefähr *70 Proc. 3-Amin* zurückerhalten; daneben treten wiederum hochmolekulare Nebenprodukte auf. Die konz. Schwefelsäure lenkt die Zersetzung noch eindeutiger zur Rückbildung von Amin hin.

Gerade durch den Verlauf der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Phenanthrenchinon-3-azid wird die Frage der Aminbildung bei der Zersetzung von Chinon-aziden in den Vordergrund gerückt. Wenn man annimmt, daß das Azid zunächst Stickstoff abgibt, daß also unter Zugrundelegung der

[1]) K. Brass mit E. Ferber und J. Stadler, a. a. O.

Digitized by Google

Hypothese von E. Bamberger[1]) zuerst Phenanthren-chinonyl-stickstoff (I) oder Semi-azo-phenanthrenchinon[2]) mit einwertigem Stickstoff gebildet wird, so kann dieses *Radikal nur durch Wasserstoffaufnahme in Amino-phenanthrenchinon übergehen.*



I.

Welcher Reaktionsteilnehmer aber *dehydriert* wird, das läßt sich zunächst nicht entscheiden. Ist es das *Wasser der Zersetzungssäure*, so könnte der so entstehende Sauerstoff den Stickstoff zu *Stickoxydul* oxydieren. Die *gasförmigen Produkte* der Zersetzung des Phenanthrenchinons-3-azids mit konz. Schwefelsäure, also jener Zersetzung, welche die größte Menge an Amin zurückgebracht hatte, wurden daraufhin untersucht: *sie enthielten kein Stickoxydul.*[3])

Da das *Volumen des Zersetzungsgases von jeder der zwei ausgeführten Bestimmungen gerade gleich war dem Volumen Stickstoff (1 Mol), welches der jeweils zersetzten Azidmenge entsprach*, so konnte auch kein Stickoxydul bei der Spaltung entstanden sein.

Die volumetrische Bestimmung der Azide nach der Mehnerschen Art[4]) kann unbedenklich an Stelle der Dumasschen

[1]) a. a. O. Vgl. auch Helv. 7, 112, 123 (1924). Diese letztgenannten Arbeiten, in deren Verlauf es gelungen ist, bei der Zersetzung p-methylierter Arylazide Imino-chinole und Chinole, also Zwischenglieder im Zersetzungsvorgang, zu fassen, können als Stütze für die Bambergersche Auffassung der Azidzersetzung angesehen werden.

[2]) L. Gattermann u. R. Ebert, B. 49, 2117 (1916).

[3]) In den zahlreichen Versuchen, die E. Bamberger und seine Mitarbeiter ausgeführt haben, ist ein einziges Mal von einem, allerdings nicht sicher nachgewiesenen Produkt die Rede, welches man ebenfalls als *Oxydationsprodukt* ansehen kann. Es ist *p-Nitrotoluol*, das entstanden sein könnte infolge Oxydation von Tolylstickstoff durch den bei der Dehydrierung des Wassers entstandenen Sauerstoff.

[4]) J. pr. (2) 63, 304 (1901); vgl. auch H. Goldschmidt u. R U. Reinders, B. 29, 1369 (1896).

Digitized by Google

Stickstoffbestimmung von Aziden treten, der sie dann, wenn es sich neben Genauigkeit auch um Schnelligkeit handelt, vorzuziehen sein wird.[1])

Mit der Abwesenheit von Stickoxydul fällt die Möglichkeit fort, daß jenes ungesättigte Bruchstück des Azids (I) das in der Schwefelsäure enthaltene Wasser dehydriert haben könnte. Man wird daher annehmen müssen, daß die *Dehydrierung im Phenanthrenkern angegriffen habe.* Dafür sprechen die immer in beträchtlicher Menge und insbesondere bei der Zersetzung des 3-Azids auftretenden unlöslichen *hochmolekularen Nebenprodukte.* Wahrscheinlich treten 2 Mol. Phenanthrenchinonyl-stickstoff (I) unter Austritt von Wasserstoff, der von anderen Molekülen Phenanthrenchinonylstickstoff aufgenommen und zur Aminbildung verwendet wird, zusammen. Es können jedoch auch 2 Mol. Semiazo-phenanthrenchinon sich zu Azo-phenanthrenchinon vereinigen und dann je 2 Mol. Azo-phenanthrenchinon unter Dehydrierung von Kern zu Kern verknüpft werden, wobei hochmolekulare Verbindungen entstehen würden. So scheint diese Azidzersetzung im Einklang zu stehen mit dem Zerfall des Phenylazids in Benzol und p-Xylol, wobei A. Bertho Azobenzol und Anilin, bzw. p,p'-Ditolyläthan und Anilin erhielt.[2])

Versuchsteil.

3-Nitro-phenanthrenchinon.[3])

Nach den üblichen direkten Nitrierungsmethoden lassen sich aus Phenanthrenchinon wohl 2- und 4-Mono-nitro-, sowie 2,7- und 4,5-Dinitrophenanthrenchinon, nicht aber 3-Nitro-phenanthrenchinon darstellen. Man gewinnt es durch Einwirkung von Acetyl-salpetersäure auf 9,10-Diaminophenanthren nach der Methode von J. Schmidt und J. Söll, die mit kleinen Abänderungen auch hier zur Anwendung kam: Die Suspension von Phenanthrenchinon[4]) und Hydroxylaminchlorhydrat in Alkohol wird am

---

[1]) Vgl. dazu K. Brass, E. Ferber u. J. Stadler, a. a. O., sowie Dissertation E. Ferber, München, Techn. Hochschule 1921.

[2]) B. 57, 1138 (1924),

[3]) Br. Lachowicz, J. pr. (2) 28, 172 (1883); A. Werner, A. 321, 337 (1902) und J. Schmidt und Mitarbeiter, B. 35, 3119 (1902) und B. 41, 3679 (1908).

[4]) Gelbes, amorphes Phenanthrenchinon vom Schmelzp. 193°, welches die *Badische Anilin- und Sodafabrik* in freundlicher Weise zur Verfügung stellte.

Digitized by Google

Rückflußkühler gekocht, dann aber die heiße, filtrierte Lösung des Phenanthrenchinon-dioxims nicht eingeengt, sondern sofort mit der Lösung von Zinnchlorür in konz. Salzsäure versetzt. Man filtriert hierauf das ausgeschiedene 9,10-Diaminophenanthrenchlorhydrat ab, trocknet und überführt es mit Acetylsalpetersäure in 3-Nitro-phenanthrenchinon. Ausbeute 20, höchstens 26 Proc. vom angewandten Phenanthrenchinon.

Das aus Eisessig umkrystallisierte Rohprodukt ergab ein fast reines 3-Nitro-phenanthrenchinon vom Schmelzp. 260°. Aus Nitrobenzol krystallisiert ein Präparat vom Schmelzp. 275°: 5 g Nitro phenanthrenchinon werden in 60 ccm Nitrobenzol bei 85° gelöst, heiß filtriert und bei 80° 50 ccm Ligroin zugegeben. Nach 1stündigem Stehen scheidet sich der Nitrokörper in feinen gelben Nadeln aus.

3-Amino-phenanthrenchinon.[1])

5 g krystallisierter Nitrokörper werden mit 250 ccm Natronlauge (spez. Gew. 1,065) zu einer dünnen Paste angerieben, die berechnete Menge Hydrosulfit zugegeben und auf dem Wasserbad in einem geräumigen Kolben auf 50° erhitzt. 3-Nitro-phenanthrenchinon geht hierbei langsam mit brauner Farbe in Lösung. Diese wird nach kurzer Zeit mit 100 ccm Wasser verdünnt und rasch filtriert. Beim Filtrieren bildet sich nur sehr wenig grünes Chinhydronsalz, das z. B. bei der Reduktion von 2-Nitro-phenanthrenchinon immer in reichlicher Menge auftritt. Das Filtrat wird mit viel Wasser verdünnt und dann so lange durch die Flüssigkeit Luft durchgeblasen, bis alles Amin ausgefallen und die Lösung nur noch schwach braun ist. Ausbeute: 3,8—4,1 g (theoret. 4,4 g).

Das 3-Amino-phenanthrenchinon ist ein rotbraunes Pulver, das sich nur schwer umkrystallisieren läßt. In Alkohol löst es sich beim Erwärmen mit dunkelroter Farbe. Durch mehrmaliges Umlösen aus Alkohol wurde es krystallisiert vom Schmelzp. 256° erhalten. (Werner gibt 254° an.) Aus der roten Eisessiglösung krystallisiert es in braunen Nadeln. Seine Lösungen in Benzol und Xylol sind gelb. Aus der Xylollösung scheidet es sich beim Erkalten sofort in roten Flocken wieder aus. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rotbraun, wie jene des 2-Amino-phenanthrenchinons.

0,185 g Subst.: 0,512 g CO_2, 0,0651 g H_2O. — 0,2848 g Subst.: 15,2 ccm N (18°, 736 mm.)

$C_{14}H_9O_2N$	Ber. C 75,34	H 4,04	N 6,28
	Gef. „ 75,28	„ 3,94	„ 6,06.

Monoxim, nach J. Schmidt[2]) dargestellt: aus Alkohol braunrote Blättchen vom Schmelzp. 247°.

3-Amino-phenanthrenchinon zeigt den ausgesprochenen Charakter eines *Farbstoffes* ebenso, wie 2- und 4-Amino-phenanthrenchinon.[3]) Es färbt ungebeizte und gebeizte Schafwolle rot.

[1]) A. Werner u. H. Schwabacher, A. 321, 338 (1902); J. Schmidt u. J. Söll, B. 41, 3694 (1908).

[2]) B. 41, 3694 (1908). [3]) K. Brass, Z. ang. Ch. 37, 67 (1924).

Digitized by Google

Phenanthrenchinon-3-diazoniumperbromid.

Um das 3-Amino-phenanthrenchinon zu diazotieren und das Diazoniumsulfat in Diazoniumperbromid umzuwandeln, arbeitet man ähnlich wie bei der Gewinnung des Phenanthrenchinon-2-(-4)diazoniumperbromids.[1]) 3-Amino-phenanthrenchinon läßt sich verhältnismäßig rasch diazotieren. 5 g rohes 3-Amino-phenanthrenchinon werden in einer Porzellanschale mit konzentrierter Schwefelsäure angeteigt. Zur vollständigen Lösung setzt man allmählich mehr konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Hierauf läßt man unter ständigem Umrühren Nitrosylschwefelsäure (2 g Natriumnitrit in 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst) zufließen, gießt nach kurzem Stehenlassen die braune Lösung in 3 Liter kaltes Wasser und hält durch Einwerfen von Eis die Temperatur unter 10°. Die verdünnte Lösung des Diazoniumsulfates wird von braunen Nebenprodukten abfiltriert, weiter durch Eis gekühlt, das klare Filtrat bei 5° mit einer Lösung von 4 ccm Brom in konzentrierter Bromkaliumlösung versetzt und jetzt mit der Turbine 45 Minuten gerührt. Anfangs scheidet sich ein gelbes Öl ab, das nur bei guter Kühlung zu roten Flocken erstarrt, die sich zu Boden setzen und abgesaugt werden; man vermeidet, den Niederschlag an das Filtrierpapier anzusaugen. Von einer Analyse wurde wegen der Zersetzlichkeit des Körpers abgesehen.

Phenanthrenchinon-3-azid.

Das auf der Nutsche gewaschene rote Perbromid wird rasch in eine Porzellanschale gespült und unter Zusatz von etwas Wasser zu einem dünnen Brei verrieben. Sofort übergießt man es unter Umrühren und allmählich mit 10-proc. wäßriger Ammoniaklösung, wobei starke Stickstoffentwicklung und Schaumbildung erfolgt. Nach Zugabe von überschüssigem Ammoniak läßt man so lange stehen, bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Dann wird in drei Liter Wasser gegossen, das braune Azid abfiltriert und gut gewaschen. Ausbeute 3,8—4 g (theoretisch 5,6 g).

Das 3-Azid ist im Gegensatz zum 2- und 4-Azid sehr schwer mit rotbrauner Farbe in Alkohol löslich und scheidet sich erst

[1]) K. Brass, E. Ferber u. J. Stadler, B. 57, 124 (1924).

Digitized by Google

nach längerem Stehen in feinen braunen Nadeln vom Schmelzp. 186° aus (auch Phenanthrenchinon-2-azid schmilzt bei 186°). Durch Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung erhält man amorphes hellbraunes Azid. Im Reagenzrohr erhitzt, verpufft es unter Ausstoßen eines roten Dampfes, der sich an den kälteren Teilen des Rohres als braunvioletter Anflug absetzt. Letzterer, sowie der Rückstand lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure violettbraun ohne Gasentwicklung. Übergießt man das reine Azid mit konzentrierter Schwefelsäure, so geht es mit rotbrauner Farbe unter Stickstoffentwicklung in Lösung. 17-proc. Schwefelsäure greift das Azid selbst bei längerem Kochen nicht an.

0,1922 g Subst.: 30,8 ccm N (25°, 722 mm). — 0,207 g Subst.: 31,2 ccm N (24°, 722 mm).

$C_{14}H_7O_2N_3$ Ber. N 16,87 Gef. N 16,88, 16,84.

Phenanthro-phenazin-3-azid. 1 g Phenanthrenchinon-3-azid wird durch längeres Kochen mit 96-proc. Alkohol am Rückflußkühler gelöst, von Ungelöstem abfiltriert und die heiße Lösung mit der alkoholischen Lösung von 1,2 g o-Phenylendiaminchlorhydrat versetzt. Man kocht eine Viertelstunde am Rückflußkühler und läßt erkalten. Hierbei scheidet sich das Chinoxalin in gelben Nadeln aus. Der Körper kann durch Umkrystallisieren aus Pyridin in schönen, langen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 183° erhalten werden. Das Phenazin löst sich so, wie das Phenazin der 4-Reihe[1]) in konzentrierter Schwefelsäure rotviolett; in Alkohol, Eisessig und Pyridin ist es mit gelber Farbe löslich.

0,201 g Subst.: 38,9 ccm N (23°, 740 mm). — 0,180 g Subst.: 35,8 ccm N (24°, 736,5 mm).

$C_{20}H_{11}N_5$ Ber. N 22,12 Gef. N 21,73, 22,14.

Zersetzung des Phenanthrenchinon-3-azids.

1. Zersetzung mit Schwefelsäure 2:1. 5 g Azid werden allmählich in 100 ccm verdünnte Schwefelsäure (2 Vol. konzentrierte Schwefelsäure, 1 Vol. Wasser) eingetragen. Das Azid geht unter Stickstoffentwicklung in Lösung. Sobald die Gasentwicklung nachläßt, erwärmt man die tiefbraune Lösung noch eine halbe Stunde auf dem siedenden Wasserbad. Allmählich werden nun etwa 200 ccm Wasser zugegeben, wodurch ein schwarzer Niederschlag zur Abscheidung gelangt. Nachdem zum Sieden erhitzt wurde, wird heiß filtriert. Dieser Rückstand

[1]) K. Brass u. J. Stadler, B. 57, 128 (1924).

Digitized by Google

(1,5 g) ist schwarz wie Kohlepulver und ist in Alkali vollständig unlöslich. In ihm sind nur sehr kleine Mengen von *3-Amino-phenanthrenchinon* enthalten. Um diese festzustellen, kocht man das schwarze Pulver mit Alkohol aus. Diazotiert man das aus der alkoholischen Lösung erhaltene braune Produkt und verkocht die Diazolösung, so wird hierbei *3-Oxyphenanthrenchinon* (oder 3-Phenanthrol-chinon) isoliert. Es ist durch Umwandlung in das Acetylderivat identifiziert worden (Schmelzp. 200°).[1])

Das saure Filtrat der hochmolekularen Nebenprodukte wird mit Wasser auf $1^1/_2$ Liter verdünnt und mit Soda neutralisiert. Ein braunschwarzer Niederschlag (2,5 g) scheidet sich nach längerem Stehen ab. Die einwandfreie Erkennung des als Hauptprodukt darin enthaltenen *3-Amino-phenanthrenchinons* gelang durch Überführung in *3-Oxy-phenanthrenchinon* nach der Angabe von A. Werner.[2]) Man diazotiert in schwefelsaurer Lösung und erhält beim Verkochen der gelbbraunen Diazolösung 3-Phenanthrol-chinon in roten Flocken, die sich in Alkali mit roter Farbe lösen. Die Acetylierung ergibt ein gelbes Acetylderivat, das durch Umkrystallisieren aus Essigsäureanhydrid in feinen Nadeln vom Schmelzp. 200° erhalten wird.

0,198 g Subst.: 0,5228 g CO_2, 0,0707 g H_2O.

$C_{16}H_{10}O_4$	Ber. C 72,18	H 3,75
	Gef. „ 72,01	„ 3,99.

2. Zersetzung mit Schwefelsäure 1:3. 5 g Azid werden mit 200 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Schwefelsäure, 3 Vol. Wasser) 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Filtriert man daraufhin, so bleibt die Hauptmenge des angewandten Azids unangegriffen zurück. Wird das braune Filtrat verdünnt und mit Soda neutralisiert, so gelangt die geringe Menge *Amin*, die sich bei dieser Zersetzung bildete, zur Abscheidung. Nachweis wie oben.

3. Zersetzung mit konzentrierter Schwefelsäure. 5 g Azid werden allmählich und unter Rühren in 50 ccm konzentrierte Schwefelsäure eingetragen. Es tritt lebhafte Stickstoffentwicklung ein und das Azid geht in Lösung. Man läßt die tiefbraune Lösung über Nacht stehen (ungefähr 12 Stunden), gießt dann auf Eis und verdünnt schließlich mit 300 ccm kaltem

[1]) A. Werner, A. 322, 140 (1902).
[2]) a. a. O., vgl. auch J. Schmidt u. J. Söll, B. 41, 3697 (1908).

Digitized by Google

Wasser. Dabei scheidet sich ein brauner Niederschlag (1,8—2 g) aus, der abfiltriert wird.

Der Rückstand auf dem Filter ist *3-Amino-phenanthrenchinon*. Nachweis wie beschrieben. Das rotbraune Filtrat liefert nach dem Verdünnen mit 1 Liter Wasser noch 0,5—0,75, das Filtrat davon nach dem Neutralisieren mit Soda weitere 1,8—2 g der schwarzen Fällung. 3 g dieses Zersetzungsproduktes (herrührend von mehreren Zersetzungen) wurden mit Alkohol mehrmals extrahiert und dann erschöpfend ausgekocht. Es verbleibt ein schwarzer Rückstand (0,5 g), der sehr schwer löslich ist und in allen Eigenschaften sich als hochmolekular erweist. Der alkoholische Auszug scheidet bei längerem Stehen wieder *3-Amino-phenanthrenchinon* (2—2,5 g) aus, das sich durch mehrmaliges Aufnehmen mit siedendem Alkohol und Ausfällen mit Wasser reinigen läßt.

0,144 g Subst.: 0,3982 g CO_2, 0,052 g H_2O.

$C_{14}H_9O_2N$	Ber. C 75,34	H 4,04
	Gef. „ 75,15	„ 4,04.

Zur weiteren Identifizierung wird das Monoxim[1]) vom Schmelzp. 248° hergestellt, ferner wie beschrieben, 3-Oxy-phenanthrenchinon. Dieses mit Essigsäureanhydrid acetyliert, ergibt die Acetylverbindung vom Schmelp. 200°

0,189 g Subst.: 0,4996 g CO_2, 0,0659 g H_2O.

$C_{16}H_{10}O_4$	Ber. C 72,18	H 3,75
	Gef. „ 72,09	„ 3,90.

Untersuchung der bei der Azidzersetzung sich bildenden gasförmigen Produkte.

Bei der quantitativen Bestimmung der Gase, die sich bei dem durch konzentrierte Schwefelsäure herbeigeführten Zerfall des Azids bilden, kam die Methode von H. Mehner[2]) mit geringen Änderungen zur Anwendung:

Das abgewogene Azid wird zwischen zwei feuchten Filtrierpapierstückchen in das Zersetzungsgefäß (Rundkolben mit weitem Hals) gebracht. Die in dem Gefäß befindliche Luft wird nicht ausgepumpt, sondern durch einen Kohlensäurestrom verdrängt. Das Ansatzrohr des Tropftrichters ist mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt. Läßt man die konzentrierte Schwefelsäure durch den Tropftrichter zufließen und erhitzt gleichzeitig das Gefäß im Glycerinbad auf 130—140°, so tritt lebhafte Gasentwicklung ein. Das feuchte Filtrierpapier, welches das Azid zudeckt, verhindert ein Zerstäuben des Azids. Nach einer Viertelstunde hat die Gasentwicklung voll-

[1]) Vgl. oben.

[2]) J. pr. (2) 63, 305 (1901).

Digitized by Google

kommen aufgehört, das gebildete Gas wird durch CO_2 vollkommen verdrängt.

Um etwa in dem Zersetzungsgas vorhandenes *Stickoxydul* aufzufinden, verfährt man nach W. Hempel[1]), indem man das aufgefangene Gas, mit dem 2—3fachen Volumen Wasserstoff gemischt, in der Hempelschen Pipette zweimal explodierte.

Eine Volumenverminderung ist in keinem Fall beobachtet worden, so daß die im Eudiometer anfangs abgelesenen Volumina als reiner Stickstoff anzusehen waren; es sind also die angegebenen Procente Stickstoff jene zwei Atome Stickstoff, die bei der Zersetzung des Azids mit konzentrierter Schwefelsäure abgespalten werden.

1. Bestimmung:

angewandt: 0,1773 g Subst.
erhalten: 17,8 ccm Zersetzungsgas (24°, 740 mm).

Volumen des Gemisches von Wasserstoff und Zersetzungsgas 60,6 ccm
„ nach dem Stromschluß . . . . . 60,6 „ .
(Zwei Wiederholungen: 60,4 bzw. 60,6 ccm.)
Zersetzungsgas: 17,8 ccm N = 11,28 Proc. N
Berechnet: 11,25 „ „ .

2. Bestimmung:

angewandt: 0,1978 g Subst.
erhalten: 20,0 ccm Zersetzungsgas (24°, 740 mm).

Volumen des Gemisches von Wasserstoff und Zersetzungsgas 67,2 ccm
„ nach dem Stromschluß . . . . . 67,3 „ .
(Zwei Wiederholungen: 67,2 bzw. 67,2 ccm.)
Zersetzungsgas: 20,0 ccm N = 11,31 Proc. N
Berechnet: 11,25 „ „ .

---

[1]) B. 15, 903 (1882) u. G. Lunge, B. 14, 2188 (1881).

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

Die Halochromie aromatischer Aminoketone;[1]

von *Paul Pfeiffer*.

(Experimentell bearbeitet von *O. Angern*, *P. Backes*, *W. Fitz*, *E. Prahl*, *H. Rheinboldt* und *W. Stoll*.)

(Eingelaufen am 7. Dezember 1924.)

Aus der Tatsache, daß die Ketone R—CO—R ganz allgemein 1 Mol. Überchlorsäure anlagern, ganz unabhängig davon, ob und wie viele Äthylenlücken und Methoxyle sie enthalten, habe ich seinerzeit den Schluß gezogen[2]), daß in ihren Perchloraten *Oxonium*salze vorliegen, denen im Sinne der Koordinationslehre die Konstitutionsformel:

zukommt. Um diese Ansicht über die lokalisierte Bindung des Säuremoleküls an den Carbonylsauerstoff weiterhin sicherzustellen, haben wir Versuche über das Verhalten aromatischer Aminoketone und aromatischer Polyketone gegen Säuren in Angriff genommen, von denen hier die ersteren mitgeteilt seien.

Im ersten Teil der Arbeit werden die Maximaltypen der Säureverbindungen der Aminoketone besprochen. Dann wird auf die säureärmeren Verbindungstypen näher eingegangen. In einem dritten Abschnitt sollen noch einige spezielle Fragen der Theorie halochromer Verbindungen erörtert werden.

1. Die Maximaltypen der Aminoketonsalze.

Zur Untersuchung kamen Aminoketone der Chalkon-, Dibenzalaceton-, Cinnamylidenacetophenon- und Dibenzalcyclohexanonreihe mit und ohne Methoxyle. Alle diese Verbindungen addieren leicht Überchlorsäure; hierbei entstehen Perchlorate, die im allgemeinen gut krystallisieren und bei Feuchtigkeits-

[1]) Vgl. hierzu auch Kauffmann u. Burckhardt, B. 46, 3808 (1913); H. Fecht, B. 40, 3893 (1907).

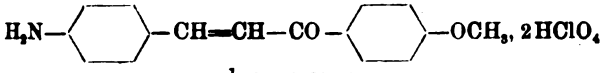
[2]) A. 412, 253 (1916).

Digitized by Google

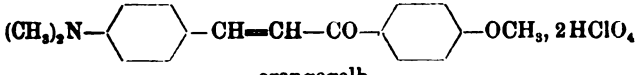
abschluß beständig sind. Bei dieser Salzbildung werden im Maximum von den Monoaminoketonen 2, von den Diaminoketonen 3 Mol. Überchlorsäure aufgenommen. Nur in wenigen Fällen werden diese Zahlen nicht erreicht, überschritten werden sie nie.

Die Zusammenstellung der erhaltenen Maximaltypen ergibt das folgende Bild:

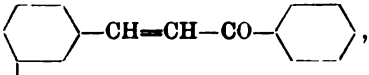
Aminochalkonsalze.

1. 

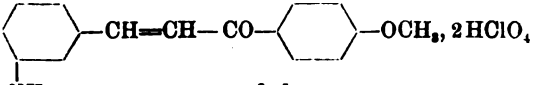
braunorange

2. 

orangegelb

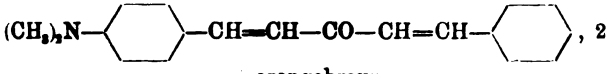
3. 

orangegelb

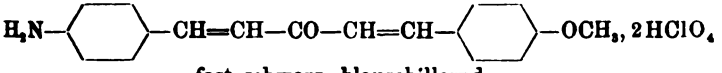
4. 

orangefarben

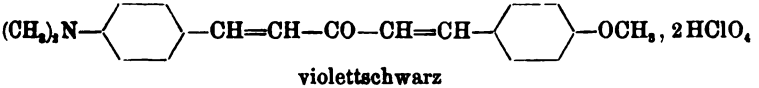
Aminodibenzalacetonsalze.

5. 

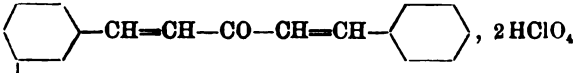
orangebraun

6. 

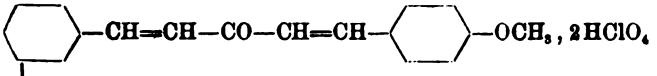
fast schwarz, blauschillernd

7. 

violettschwarz

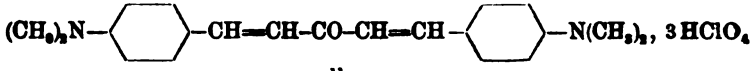
8. 

ockergelb

9. 

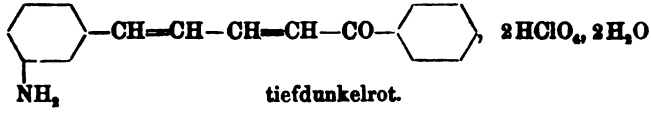
bordeauxrot

Digitized by Google

10. 

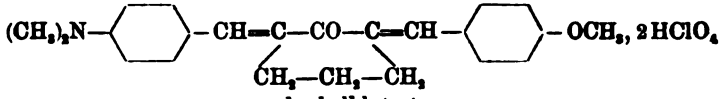
gelb

Aminocinnamylidenacetonphenonsalz.

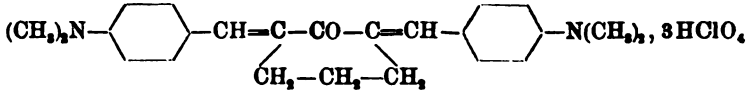
11. 

tiefdunkelrot.

Aminodibenzalcyclohexanonsalze.

12. 

dunkelblutrot

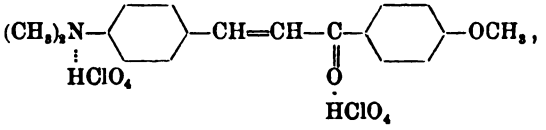
13. 

hellgelb.

Wir sehen also, daß die Maximalzahl addierter Überchlorsäuremoleküle gleich der Summe der in den Aminoketonen vorhandenen Amino- und Carbonylgruppen ist. Diese Tatsache ist dann ohne weiteres verständlich, wenn wir die Überchlorsäuremoleküle einzeln an NH_2 und CO binden, bleibt aber ohne jede Erklärung, wenn etwa die ganzen Aminoketonmoleküle Träger der Additionsreaktion sind.

Auch die Annahme einer Bindung der Säuremoleküle an die Äthylenlücken stimmt mit unserem Befund nicht überein.[1])

Damit kommen wir für unsere Salze zu den Konstitutionsformeln des Typus:

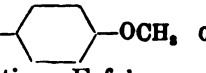


die sich ganz den Koordinationsformeln der Perchlorate NH_2-freier Ketone anschließen.

---

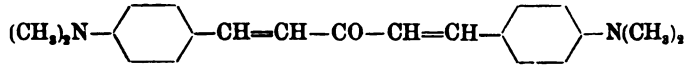
[1]) Vgl. hierzu die Ansichten von Skraup [A. 431, 243 (1923)] und Scheibe [Z. Ang. 37, 794 (1924)] über die Konstitution halochromer Salze ungesättigter Ketone, auf die ich bei anderer Gelegenheit zurückkommen werde.

Digitized by Google

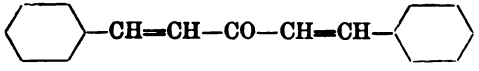
Über die Farbe der einzelnen Perchlorate ist folgendes zu sagen: Die Perchlorate der Aminochalkone sind relativ wenig tieffarbig, auch dann, wenn sie in dem mit Carbonyl verbundenen Benzolkern ein p-ständiges Methoxyl enthalten. Durch die Salzbildung an der auxochromen Aminogruppe wird eben deren farbvertiefende Wirkung, die ja in p-Stellung sehr erheblich sein müßte, aufgehoben. Daß die Methoxylgruppe in der Stellung  ohne besondere Wirkung ist, steht mit den sonstigen Erfahrungen auf dem Gebiete der Halochromieerscheinungen im besten Einklang. Mit diesen Erfahrungen harmoniert aber auch der starke Einfluß, den in unseren Diperchloraten die Methoxylgruppe dann ausübt, wenn sie sich in einem Benzolkern (in p-Stellung) befindet, der vom Carbonyl durch eine Äthylenlücke getrennt ist.

Dieser starke Einfluß wird durch die Gegenüberstellung der beiden Paare von Diperchloraten 5,7 und 8,9 besonders deutlich.

Es ist zu erwarten, daß die Farben der Di- bzw. Triperchlorate der Aminoketone im allgemeinen den Farben derjenigen Ketonperchlorate entsprechen, denen die Aminogruppe fehlt, da ja die auxochrome Wirkung der Aminogruppe durch ihre Umwandlung in eine Ammoniumsalzgruppierung aufgehoben wird. Das trifft wirklich in vielen Fällen zu. Wir finden aber auch gelegentlich die Tatsache, daß die Grenzperchlorate noch weniger tieffarbig wie die Perchlorate der zugrundeliegenden NH_2-freien Ketone sind. So ist das Triperchlorat des Diaminoketons



fast farblos, während das Perchlorat des Grundkörpers



eine gelbrote Farbe besitzt. Die Ammoniumsalzgruppierung kann also direkt hypsochrom wirken.

2. Die niedrigeren Typen der Aminoketonsalze.

Während wir die Maximaltypen der Perchlorate der Aminoketone so darstellen, daß wir die Aminoketone direkt in über-

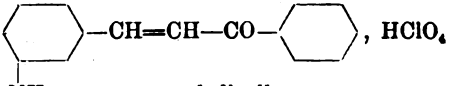
Digitized by Google

schüssiger 70-proc. wäßriger Überchlorsäure lösen und dann die Lösungen an freier Luft oder im Exsiccator krystallisieren lassen, müssen wir zur Gewinnung der niedrigeren Verbindungstypen im allgemeinen Verdünnungsmittel (Eisessig oder Alkohol) anwenden. Die spezielle Methodik wechselt hier von Fall zu Fall.

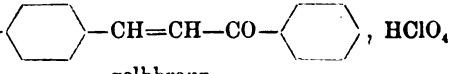
Das einfachste aromatische Aminoketon, das wir untersucht haben, ist das p-Dimethylaminobenzophenon. Sein Monoperchlorat:

14.

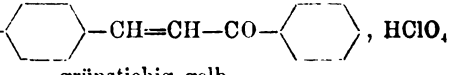
bildet farblose Krystalle. Von Monoperchloraten der *Chalkonreihe* seien hier die folgenden angeführt:

15. 

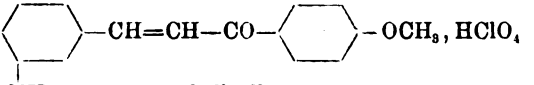
hellgelb

16. 

gelbbraun

17. 

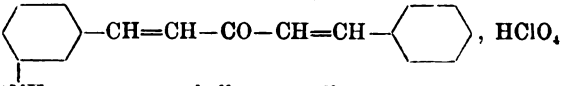
grünstichig gelb

18. 

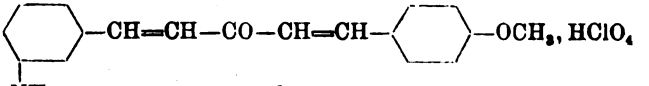
hellgelb.

Sie sind sämtlich mehr oder weniger ausgesprochen gelb gefärbt, unterscheiden sich also in der Farbe relativ wenig von den Aminoketonen selbst.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den Monoperchloraten der *Amino-dibenzalacetone*:

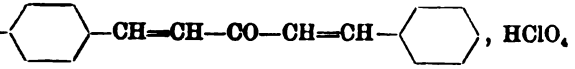
19. 

hellorangegelb

20. 

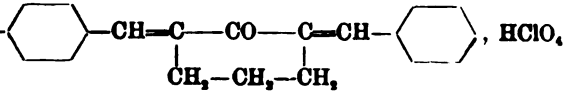
rotbraun

Digitized by Google

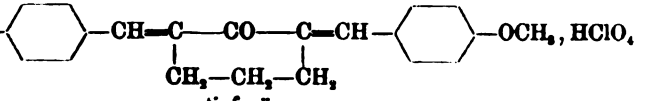
21. 

grasgrün,

denen sich die entsprechenden Verbindungen der Dibenzalcyclohexanonreihe anschließen:

22. 

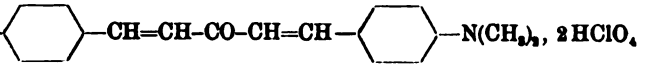
grün

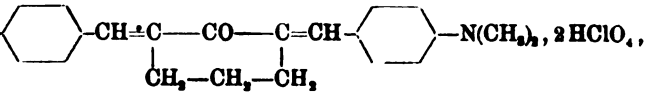
23. 

tiefgrün.

Von diesen Perchloraten sind besonders die tieffarbigen Salze der p-Dimethylaminokörper bemerkenswert.

Dann seien noch die Diperchlorate zweier Tetramethyldiaminobasen erwähnt:

24. 

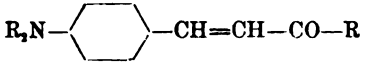
25. 

von denen das erstere fast farblos, das letztere hellgelb gefärbt ist. Hellgelb gefärbt sind auch die Dihydrochloride des Di-m-aminobenzal-cyclohexanons und des Di-p-aminobenzal-cyclohexanons. *Mono*perchlorate der Tetramethyldiaminobasen darzustellen, gelang uns nicht. Die Cl-Werte der isolierten Produkte lagen bei den Salzen des Tetramethyldiaminodibenzalacetons stets zwischen den für Mono- und Diperchlorat berechneten Werten. Dafür konnte das *Monoacetat* dieser Base rein isoliert werden; es bildet dunkelrote Krystalle.

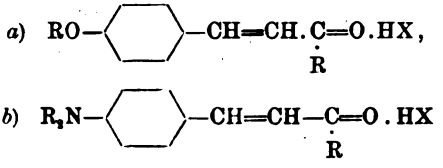
Die Konstitution all dieser Aminoketonsalze ist nicht ohne weiteres gegeben. Wir haben ja in den Monoaminoketonen zwei und in den Diaminoketonen drei Additionszentren für Säuren, die von den Säuremolekülen in den Mono- bzw. Diperchloraten nur zum Teil belegt sind. Die Säuremoleküle sind also in diesen Verbindungen entweder an die Aminogruppen oder aber an die Carbonyle gebunden. Zur Entscheidung der Frage, welche dieser beiden Bindungsarten jeweilen

Digitized by Google

in Betracht kommt, müssen wir berücksichtigen, daß die Anlagerung der Überchlorsäure an eine Aminogruppe keine Farbvertiefung bedingen kann, eher eine Farberhöhung, da ja die auxochrome Natur der Aminogruppe aufgehoben wird, daß aber die Anlagerung der Säure an das Carbonyl ausgesprochen bathochrom wirken muß. Diese Farbvertiefung bei der Absättigung des Carbonyls wird dann besonders stark sein, wenn wir es mit p-Amino- bzw. p-Dimethylaminoverbindungen des Typus

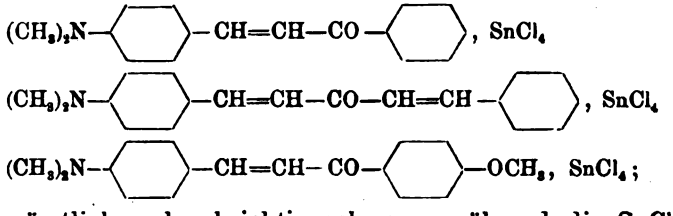


zu tun haben; wissen wir doch, daß sich auch die Salze der p-Methoxyketone *a* durch tiefe Farben auszeichnen: diesen müssen aber die Aminoketonsalze *b*



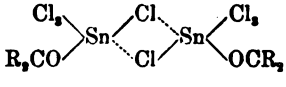
an Farbtiefe noch überlegen sein, indem NR_2 stärker farbvertiefend als OR wirkt.

Wie stark der bathochrome Einfluß der NR_2-Gruppe ist, läßt sich sehr schön an den $SnCl_4$-Verbindungen unserer Ketone zeigen, von denen die folgenden dargestellt wurden[1]):



sie sind sämtlich undurchsichtig schwarz, während die $SnCl_4$-

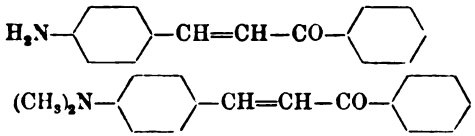
[1]) Es ist recht bemerkenswert, daß in diesen $SnCl_4$-Verbindungen auf 1 Mol. $SnCl_4$ nur 1 Mol. Keton kommt, während sonst ganz allgemein an 1 Mol. $SnCl_4$ 2 Mol. Keton angelagert werden; entweder ist hier das Zinnatom koordinativ ungesättigt, oder aber die Verbindungen sind bimolekular, entsprechend etwa dem Schema:



Digitized by Google

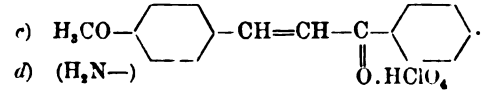
Verbindungen der entsprechenden $(CH_3)_2N$-freien Ketone vom Typus 2 Keton, $SnCl_4$ gelb, orangegelb, gelb, also weit weniger tief gefärbt sind.

Nach diesen Erörterungen können wir über die Konstitution unserer Perchlorate folgendes aussagen: die Monoperchlorate der beiden p-Aminochalkone:

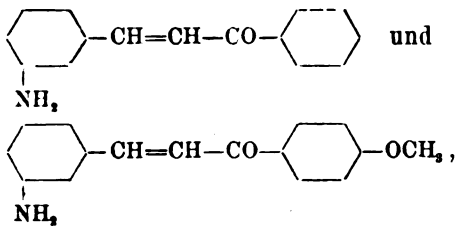


und

sind sicher „*Ammoniumperchlorate*"; sie sind nur gelb gefärbt, müßten aber ganz bedeutend tieferfarbig sein, wenn sie zur Oxoniumsalzreihe gehörten. Denn das Oxoniumperchlorat des Anisalacetophenons *c* besitzt eine orangerote Farbe mit intensiv blauem Oberflächenglanz, und die entsprechende Aminoverbindung *d* müßte mindestens violett gefärbt sein:



Sehr wahrscheinlich kommt die Ammoniumsalzformel auch den hellgelben Monoperchloraten der m-Aminochalkone



und dem farblosen Monoperchlorat des p-Dimethylaminobenzophenons zu. Denn auch in diesen Fällen wären wesentlich tiefere Farben zu erwarten, wenn die Überchlorsäure an Sauerstoff gebunden wäre. Bei der Bildung dieser drei Perchlorate tritt überhaupt keine Farbvertiefung ein, eher eine Farberhöhung. Den hellgelben Perchloraten der beiden m-Aminochalkone liegen ausgesprochen gelbe Aminoketone zugrunde.

In der Dibenzalaceton- und Dibenzalcyclohexanonreihe liegen die Verhältnisse wesentlich anders. Sehen wir von den beiden relativ wenig tieffarbigen Monoperchloraten mit m-stän-

Digitized by Google

diger Aminogruppe ab, über deren Konstitution wir kein endgültiges Urteil fällen wollen, so treffen wir hier drei charakteristisch grün, also außerordentlich tief gefärbte Perchlorate an, die sich von den Aminoketonen 21, 22 und 23 (S. 233) ableiten. Diese tiefen Farben bleiben ohne Erklärung, wenn wir die drei Perchlorate, analog den Monoperchloraten der Chalkonreihe, als Ammoniumsalze auffassen, sie stehen aber mit den Gesetzen der Halochromieerscheinungen dann in vollem Einklang, wenn wir die Verbindungen zu den *Oxoniumsalzen* rechnen, die Überchlorsäuremoleküle also an Carbonylsauerstoff binden. Dann sind eben Farben zu erwarten, die tiefer sind als die der Perchlorate entsprechender Methoxykörper. Von diesen Perchloraten ist das des Anisalbenzalacetons bekannt, es ist violett gefärbt.

Zu den Oxoniumsalzen gehört ferner noch das dunkelrote Monoacetat des Tetramethyldiaminodibenzalacetons, welches sich aus der Base unter ausgesprochener Farbvertiefung bildet.

„Ammoniumperchlorate" liegen wieder in den beiden Perchloraten 24 und 25 vor. Ihre Farben zeigen uns ohne weiteres, daß die Anlagerung eines der beiden Überchlorsäuremoleküle an den Carbonylsauerstoff ausgeschlossen ist.

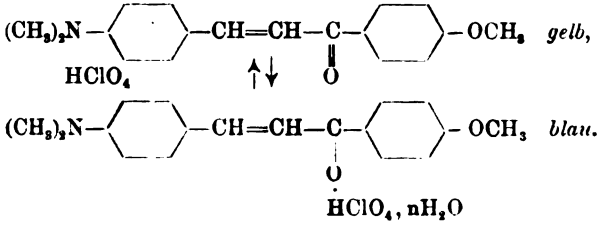
Zusammenfassend können wir sagen, daß unter den Salzen der aromatischen Aminoketone sowohl Ammoniumsalze, wie auch Oxoniumsalze vorkommen. Ob bei einem vorliegenden Aminoketon die Aminogruppe oder aber die Carbonylgruppe stärker basisch ist, hängt ganz von der speziellen Konstitution der Verbindung ab. In der Chalkonreihe überwiegt die Basizität der Aminogruppe; in der Dibenzalaceton- und Dibenzalcyclohexanonreihe tritt bei einem Teil der Verbindungen die Basizität der Aminogruppe (vgl. das Verhalten der beiden Tetramethyldiaminobasen), bei einem anderen Teil der Verbindungen aber die Basizität der Carbonylgruppe in den Vordergrund. Jetzt schon bestimmte Gesetzmäßigkeiten aufstellen zu wollen, wäre verfrüht.

Allem Anschein nach haben wir in den Lösungen der niedrigeren Perchlorate der Aminoketone Gleichgewichte zwischen der Oxoniumsalzform und der isomeren Ammoniumsalzform vor uns, die sich mit der Temperatur verschieben. Man sieht das deutlich in den charakteristischen, reversiblen Farbverschie-

Digitized by Google

bungen, die diese Lösungen bei Temperaturänderungen erleiden. Es wird nun ganz von der Lage des Gleichgewichts und von den Löslichkeiten der isomeren Formen abhängen, ob das Oxoniumsalz, oder aber das Ammoniumsalz auskrystallisiert.

In diesem Zusammenhang ist das Verhalten des p-Dimethylaminobenzal-p-methoxyacetophenons (2 auf S. 229) gegen Überchlorsäure von Interesse. Es gelingt, ein *tiefblaues* Monoperchlorat dieses Aminoketons darzustellen. Dieses Perchlorat ist wasserhaltig; über Phosphorpentoxyd verliert es seinen Wassergehalt und geht in das wasserfreie Perchlorat über, welches *gelb* gefärbt ist. Läßt man das gelbe Produkt kurze Zeit an der Luft liegen, so hat es sich wieder in das blaue Hydrat verwandelt. Diese charakteristischen Farbänderungen sind sicherlich konstitutionell bedingt. Die einfachste Annahme ist nun die, daß in dem gelben, wasserfreien Perchlorat ein Ammoniumsalz, in dem blauen Hydrat aber ein Oxoniumsalz vorliegt. Bei den gegenseitigen Umwandlungen der beiden Formen ineinander findet eine Isomerisierung statt, die ganz an desmotrope Umwandlungen erinnert[1]):



Das Diperchlorat der Reihe ist, wie man nach der orangegelben Farbe des Perchlorats des Benzal-p-methoxyacetophenons erwarten konnte, selbst auch orangegelb gefärbt.

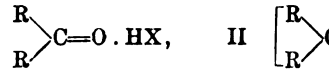
3. Allgemeine theoretische Betrachtungen.

Bei der Formulierung der neu dargestellten Perchlorate der Aminoketone ist diejenige, recht einfache Schreibweise gewählt worden, die ich in meinen Arbeiten bisher stets angewandt habe: koordinative Bindung des Säuremoleküls an den Carbonylsauerstoff (bzw. Aminstickstoff) gemäß I.

[1]) In Wirklichkeit wird es sich nur um eine Wanderung des sauren Wasserstoffatoms handeln (siehe die Betrachtungen unter 3).

Digitized by Google

F. Straus[1]) und A. Hantzsch[2]) halten diese Formulierung nicht für richtig. Gestützt auf den von Straus geführten wichtigen Nachweis, daß die halochromen Verbindungen der Ketone mit Säuren echte Salze sind, gestützt ferner auf seine eigenen schönen Untersuchungen über die Absorptionsspektren halochromer Verbindungen, stellt Hantzsch für die Ketonsalze R_2CO,HX die Salzformel (Carboniumsalzformel) II auf.



Er nimmt also an, daß in ihnen eine Hydroxylgruppe enthalten und der negative Rest im Sinne der Wernerschen Anschauung ionogen in zweiter Sphäre gebunden ist.

Ich selbst kann nicht finden, daß die Schreibweisen I und II der Säureverbindungen der Ketone prinzipiell voneinander verschieden sind. Denn die ältere „additive" Schreibweise dieser Verbindungen steht mit ihrem Salzcharakter ebenfalls in gutem Einklang. Von den Säuren HX wissen wir, daß sie in wäßriger Lösung in H^+- und X^--Ionen dissoziieren. Machen wir nun die einfache Voraussetzung, daß dieses Dissoziationsvermögen erhalten bleibt, wenn wir an das H-Atom irgendeinen Addenden anlagern, so ist die Dissoziationsfähigkeit der Säureverbindung $R_2CO.HX$ in $R_2CO.H^+$ und X^-, also ihre Salznatur, ohne weiteres gegeben. Beiden Schreibweisen gemeinsam ist die Bindung des H-Atoms des Säuremoleküls an den Carbonylsauerstoff, und nur diese Bindung können wir einigermaßen einwandfrei nachweisen. Wie im einzelnen die Affinitätsverteilung in den Radikalen R_2COH ist und wie der ionogene negative Rest gebunden wird, das ist eine Frage zweiten Ranges. Meines Erachtens sind in dieser Beziehung beide Formeln nur erste Annäherungsformeln, die die wirklichen Verhältnisse recht unvollkommen wiedergeben. Wir müssen ja berücksichtigen, daß die Krystalle salzartiger Verbindungen Ionengitterstruktur haben; das besagt aber, daß in solchen Krystallen die positiven Ionen mehr oder weniger symmetrisch von einer größeren Zahl (4, 6, 8 usw.) negativer Ionen und die negativen Ionen ebenso von einer größeren Zahl positiver Ionen umgeben sind. In den

[1]) J. pr. (2) **103**, 1 (1921). [2]) B. **55**, 953 (1922).

Digitized by Google

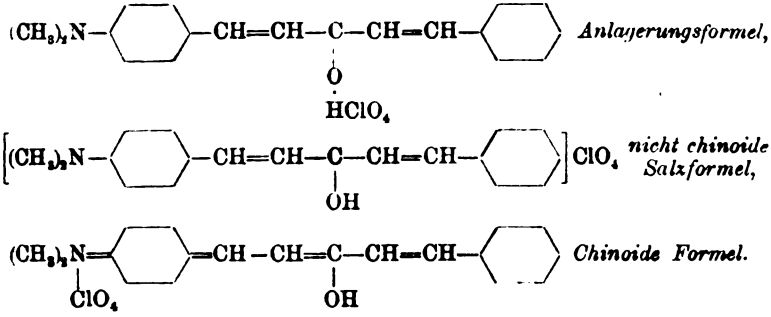
Krystallen der Ketonsalze werden also die positiven Ionen R_2COH in der Mitte eines Tetraeders oder Oktaeders usw. stehen, dessen Ecken von den negativen Ionen eingenommen sind:

$$\{[R_2COH]^+X_4^-\} \text{ oder } \{[R_2COH]^+X_6^-\} \text{ usw.}$$

Daher wird der Affinitäts-(Valenz-)Zustand der Radikale R_2COH weder derjenige sein können, der durch die Formel I, noch derjenige, der durch die Formel II wiedergegeben wird; ihn näher zu umschreiben, haben wir heute keine Möglichkeit. Von den negativen Ionen X wird sicherlich eins in der Nähe des H-Atoms des Ions R_2COH sein, also mit diesem im Energieaustausch stehen, die übrigen aber werden sich in Nachbarstellung sonstiger Atome des R_2COH-Ions befinden. Alles das läßt sich natürlich valenzchemisch nicht ausdrücken.

Wenn ich auch so der Ansicht bin, daß weder die ältere noch die neuere Schreibweise der Säureverbindungen der Ketone ein wahres Bild ihrer Konstitution ergibt, so sind doch beide für *praktische* Zwecke recht brauchbar. Handelt es sich darum, die *Bildung* der Verbindungen aus Keton und Säure zum Ausdruck zu bringen, so wird man der „additiven" Formel I, handelt es sich aber darum, ihre *Salznatur* leicht erkennbar zu machen, der Formulierung II den Vorzug geben.

Durch die Berücksichtigung der Krystallstruktur der halochromen Salze wird auch die Frage, ob nicht etwa alle diese Verbindungen oder wenigstens einige von ihnen *chinoide* Struktur haben, erledigt. Man erkennt das recht deutlich an dem folgenden Beispiel. Dem schön grasgrün gefärbten Salz (21) können wir auf Grund der üblichen theoretischen Anschauungen die folgenden drei Strukturformeln zuerteilen, die alle drei mit der tiefen Farbe des Salzes in gutem Einklang stehen:



Digitized by Google

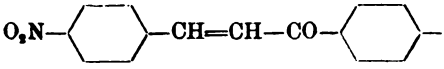
Allen drei Formeln gemeinsam ist wieder die Bindung des Säurewasserstoffs an den Carbonylsauerstoff; verschieden sind die Annahmen über die Verteilung der Valenzkräfte (Energiezustände) und über die Bindung des ionogenen negativen Restes. Sobald wir auch hier wieder die Krystallstruktur der Salze berücksichtigen, erkennen wir leicht, daß keine der drei Formeln die Valenzverhältnisse richtig wiedergibt, indem ja mit dem positiven Radikal in Wirklichkeit nicht ein ClO_4-Ion, sondern eine ganze Anzahl davon verbunden ist, von denen vielleicht das eine in relativ großer Nähe zur OH-Gruppe, das andere in großer Nähe zum $N(CH_3)_2$-Rest steht, usw. Die drei angegebenen Formeln sind wieder als erste Annäherungsformeln zu betrachten, von denen man je nach dem vorliegenden praktischen Zweck bald die eine, bald eine andere bevorzugen wird.

Wenden wir diese Betrachtungen auf die eigentlichen Farbstoffe (Oxazin-, Thiazin-, Safraninfarbstoffe usw.) an, so werden auch hier manche Streitfragen, z. B. die über orthochinoide oder parachinoide Struktur, verschwinden.

Versuchsteil.[1])

a) *Nitroketone.*

1. p-Nitrobenzal-p-methoxyacetophenon.[2]) (Pr.)



Man gibt zur warmen Lösung von 1 g Acetylanisol und 1 g p-Nitrobenzaldehyd in 30 ccm absolutem Alkohol 0,8 ccm 10-proc. alkoholischer Natronlauge und läßt die Lösung erkalten. Aus der dunkelfarbigen Lösung scheidet sich dann ein gelber Krystallbrei ab, der nach dem Absaugen aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wird. Gelbliche Nädelchen vom Schmelzp. 167 bis 168°. Gut löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Eisessig, Äther und Chloroform, schwer löslich in Ligroin. Ausbeute an Rohprodukt 1,2 g. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich

[1]) Der Anteil der einzelnen Mitarbeiter an der Darstellung der Aminoketone und ihrer Säure- und $SnCl_4$-Verbindungen ist durch die Anfangsbuchstaben ihrer Namen gekennzeichnet.

[2]) Vgl. hierzu auch Kauffmann, B. 54, 801 (1921).

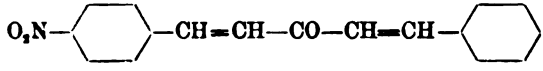
Digitized by Google

das Keton mit oranger Farbe, in geschmolzener Trichloressigsäure mit gelber Farbe.

0,1200 g Subst.: 5,2 ccm N (17°, 763 mm).

$C_{16}H_{13}O_4N$ Ber. N 4,95 Gef. N 5,12.

2. p-Nitro-p'-methoxy-dibenzalaceton. (Pr.)



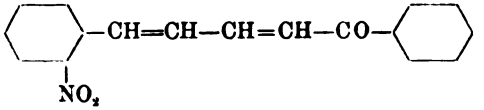
Man gibt zur kalten Lösung von 0,8 g Anisalaceton und 0,7 g p-Nitrobenzaldehyd in 30 ccm absolutem Alkohol 0,6 ccm einer 10 proc. alkoholischen Natronlauge. Das Reaktionsgemisch färbt sich zunächst rot, dann tiefbraunrot; allmählich scheidet sich ein gelber Krystallbrei aus, der abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert wird.

Gelbe Blättchen vom Schmelzp. 185—186°. Ausbeute 0,35 g. Leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Eisessig und Chloroform, schwer löslich in Äther. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit undurchsichtig blutroter, in geschmolzener Trichloressigsäure mit tieforangeroter Farbe.

0,1812 g Subst.: 0,4630 g CO_2, 0,0796 g H_2O. — 0,1762 g Subst. 6,6 ccm N (24°, 767 mm).

$C_{16}H_{15}O_4N$	Ber. C 69,90	H 4,89	N 4,53
	Gef. „ 69,69	„ 4,92	„ 4,34.

3. o-Nitrocinnamyliden-acetophenon. (St.)



Der o-Nitrozimtaldehyd wurde nach den Angaben von v. Baeyer und Drewsen[1]) durch Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Acetaldehyd zum o-Nitrophenyl-β-milchsäurealdehyd und Kochen dieses Aldehyds mit Essigsäureanhydrid erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol lag der Schmelzpunkt bei 126—127°; Ausbeute an Rohprodukt 65 Proc. der Theorie.

3 g Aldehyd und 15 g Acetophenon löst man in 75 ccm heißem Methylalkohol, läßt erkalten und gibt 3 ccm 10-proc. alkoholischer Natronlauge hinzu. Der beim Erkalten der Flüssigkeit teilweise wieder ausgeschiedene Aldehyd geht dann in

[1]) B. 16, 2207 (1883).

Digitized by Google

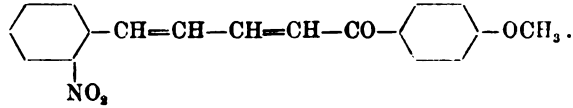
Lösung, worauf sich aus der roten Flüssigkeit allmählich gelbe Nädelchen abscheiden, die nach 6 Stunden abgesaugt werden. Ausbeute an rohem Kondensationsprodukt (Schmelzp. 139°) 2,7 g = 57 Proc. der Theorie.

Krystallisiert man das Rohprodukt aus Eisessig oder Toluol um, so bleibt immer etwas unkondensierter Aldehyd beigemengt. Das beste Krystallisationsmittel ist Essigsäureanhydrid. Das Keton wird aus Essigsäureanhydrid in mikroskopisch einheitlichen, hellgelben, durchsichtigen, zugespitzten Nadeln vom Schmelzp. 142° erhalten. Wenig löslich in Äther, besser in Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Toluol. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Keton mit gelb-oranger Farbe.

0.1313 g Subst.: 5,45 ccm N (13°, 748 mm).

$C_{17}H_{15}O_3N$ Ber. N 5,02 Gef. N 4,88.

4. o-Nitrocinnamyliden-p-methoxyacetophenon. (F.)



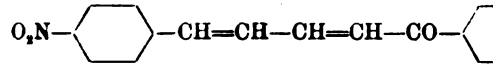
Man löst 0,6 g o-Nitrozimtaldehyd und 2 g p-Acetylanisol in 15 ccm heißem absoluten Alkohol, läßt erkalten, fügt dem Krystallbrei 2 ccm 10-proc. alkoholischer Natronlauge hinzu und schüttelt so lange um, bis wieder eine klare Lösung entstanden ist. Dann stellt man die Lösung 12 Stunden lang in den Eisschrank. Aus der dunkelbraunen Flüssigkeit scheiden sich schöne, gelbe Nädelchen oder Blättchen ab, die abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet werden. Ausbeute 0,61 g = 58 Proc. der Theorie. Schmelzp. 124°. Umkrystallisieren aus Essigsäureanhydrid: Dicke, flache, gelbe Nadeln, die bei 126° weich werden und bei 128° klar durchschmelzen. Mischschmelzpunkt mit o-Nitrozimtaldehyd (Schmelzpunkt 126°) 108°. Gut löslich in Alkohol, Eisessig und Toluol, weniger löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff. Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure orangerot (o-Nitrozimtaldehyd löst sich gelb).

0,1440 g Subst.: 5,6 ccm N (21°, 760 mm). — 0,1083 g Subst.: 4,4 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{18}H_{15}O_4N$ Ber. N 4,53 Gef. N 4,52, 4,72.

Digitized by Google

5. p-Nitrocinnamyliden-p-methoxy-acetophenon. (F.)



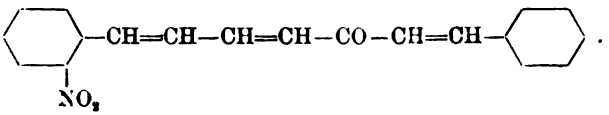
p-Nitrozimtaldehyd wurde neben der o-Verbindung nach Diehl und Einhorn[1]) durch Nitrieren von Zimtaldehyd in konz. Schwefelsäure mit Natriumnitrat erhalten. Die Trennung der beiden Isomeren geschah auf Grund der Tatsache, daß die p-Verbindung eine in Alkohol schwer lösliche Bisulfitverbindung gibt. Schmelzpunkt des vom o-Isomeren befreiten p-Nitrozimtaldehyds 139—140°. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert: Farblose Nadeln vom Schmelzp. 141—142°. Zur weiteren Kondensation wurde der Aldehyd vom Schmelzp. 139—140° verwendet.

Die Lösung von 0,5 g dieses Aldehyds und 0,5 g p-Acetylanisol in 15 ccm absolutem Alkohol wurde bei Zimmertemperatur mit 0,8 ccm 20-proc. wäßriger Natronlauge versetzt. Aus dem dunkelrotbraunen Gemisch setzten sich nach 24 Stunden hellgelbe, warzenförmige Krystalle ab. Ausbeute 0,2 g = 19,4 Proc. der Theorie (bezogen auf Acetylanisol). Schmelzpunkt des Rohproduktes 158°. Aus Eisessig mehrfach umkrystallisiert: Goldgelbe Nadeln vom Schmelzp. 163°. Gut löslich in Benzol und Eisessig, mäßig löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure bordeauxrot.

6,478 mg Subst.: 0,263 ccm N (23°, 757 mm).

$C_{18}H_{15}O_4N$ Ber. N 4,53 Gef. N 4,66.

6. o-Nitrocinnamyliden-benzal-aceton. (St.)



Man versetzt eine Lösung von 0,3 g o-Nitrozimtaldehyd und 1 g Benzalaceton in 10 ccm Methylalkohol unter Eiskühlung mit 0,5 ccm 10-proc. alkoholischer Natronlauge und schüttelt das Gemisch so lange, bis der in der Kälte zum Teil wieder auskrystallisierte Aldehyd von neuem in Lösung gegangen ist. Dann läßt man die rotbraune Flüssigkeit etwa 6 Stunden lang im Eisschrank stehen und saugt den gelben Niederschlag ab. Ausbeute an Rohprodukt vom Schmelzp. 112—116° nur 0,1 g = 19 Proc. der berechneten Menge, bezogen auf o-Nitrozimtaldehyd. — Ersetzt man die alkoholische Natronlauge durch eine Aufschlämmung von trockener Pottasche, so kann man die Kondensation auch bei Zimmertemperatur durchführen, ohne Verharzung befürchten zu müssen. Nur muß man das Reaktions-

[1]) B. 18, 2336 (1885).

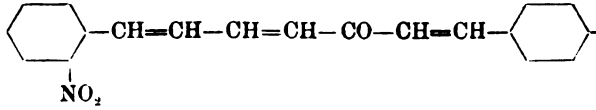
Digitized by Google

gemisch 1—1½ Stunden lang auf der Schüttelmaschine schütteln. Die Ausbeute ist bei Anwendung von Pottasche etwas besser; sie betrug rund 29 Proc. der Theorie.

Aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert: gelbe, glänzende, kompakte, bis prismatische Krystalle, die bei 118° erweichen und bei 121° klar durchschmelzen. Die Mischprobe des Kondensationsproduktes mit o-Nitrozimtaldehyd (Schmelzp. 126°) schmolz bei 97°. Leicht löslich in Eisessig und Toluol, gut löslich in Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in Methylalkohol und Äther. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist orangerot.

0,1047 g Subst.: 4,0 ccm N (19°, 760 mm).
$C_{19}H_{15}O_3N$ Ber. N 4,59 Gef. N 4,47.

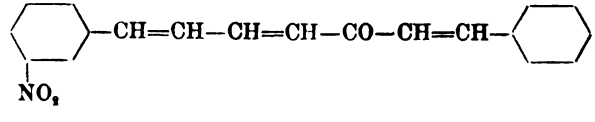
7. o-Nitrocinnamyliden-p-methoxybenzal-aceton. (St.)



Man löst 0,9 g Anisalaceton und 0,3 g o-Nitrozimtaldehyd in der Wärme in 10 ccm Methylalkohol, läßt erkalten, gibt zu dem Krystallbrei 0,5 ccm 10-proc. alkoholischer Natronlauge und schüttelt so lange durch, bis der abgeschiedene o-Nitrozimtaldehyd wieder in Lösung gegangen ist. Dann stellt man die dunkelrote Flüssigkeit in einen Eisschrank. Es scheiden sich allmählich gelbe Krystalle aus, die nach 12 Stunden abgesaugt, mit etwas Methylalkohol gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet werden. Ausbeute 0,42 g = 73 Proc. der Theorie (bezogen auf o-Nitrozimtaldehyd). Schmelzpunkt des Rohproduktes 122—125°. Aus ganz wenig Eisessig oder noch besser aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert: Tiefgelbe, blumenkohlartige, krystallinische Gebilde, die bei 124° erweichen und bei 126—127° klar durchschmelzen. Die Mischprobe des Kondensationsproduktes mit o-Nitrozimtaldehyd (Schmelzp. 126°) lag bei 101°. Spielend leicht löslich in Eisessig, gut löslich in Alkohol, weniger löslich im Äther und Schwefelkohlenstoff. In konz. Schwefelsäure löst sich das Kondensationsprodukt fast undurchsichtig tiefrotviolett, während sich Anisalaceton in Schwefelsäure blutrot, o-Nitrozimtaldehyd gelb löst.

0,1194 g Subst.: 4,4 ccm N (20°, 761 mm).
$C_{20}H_{17}O_4N$ Ber. N 4,18 Gef. N 4,30.

8. m-Nitrocinnamyliden-benzal-aceton. (F.)



Digitized by Google

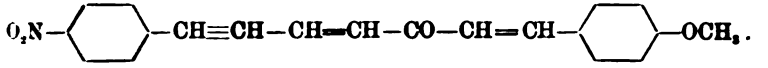
Darstellung des m-Nitrozimtaldehyds nach F. Kinkelin[1]); Ausbeute an Rohprodukt 90 Proc. der Theorie, bezogen auf m-Nitrobenzaldehyd.

Zur Darstellung des Nitrocinnamyliden-benzalacetons löst man 0,5 g m-Nitrozimtaldehyd und 0,5 g Benzalaceton in 30 ccm absolutem Alkohol und versetzt die Lösung bei etwa 20° mit drei Tropfen einer 10-proc. alkoholischen Natronlauge. Das Gemisch färbt sich ganz allmählich weinrot; nach etwa 5 Stunden beginnt die Abscheidung hellgelber Krystallwärzchen, die nach 48 Stunden abgesaugt werden. Ausbeute an Rohprodukt 0,21 g = 24 Proc. der Theorie, bezogen auf Nitrozimtaldehyd; Schmelzpunkt des Rohprodukts 134—137°. Aus Eisessig umkrystallisiert: Kleine hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 145—146°. In konz. Schwefelsäure löst sich das Keton mit blutroter Farbe.

8,065 mg Subst.: 0,835 ccm N (24°, 749 mm).

$C_{19}H_{15}O_3N$ Ber. N 4,59 Gef. N 4,71.

9. p-Nitrocinnamyliden-p-methoxybenzal-aceton. (F.)



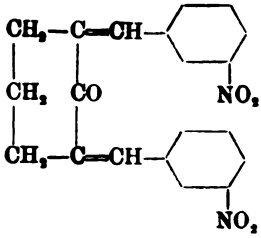
Die Lösung von 1 g Anisalaceton und 1 g p-Nitrozimtaldehyd in 30 ccm absolutem Alkohol wird bei Zimmertemperatur (20°) mit 1 ccm einer 10-proc. alkoholischen Natronlauge versetzt. Das Gemisch färbt sich beim Umschütteln sofort weinrot. Nach kurzer Zeit setzen sich gelbe Kryställchen ab, die nach 5 Stunden abgesaugt werden. Ausbeute 0,25 g = 13 Proc. der berechneten Menge, bezogen auf Anisalaceton. Schmelzpunkt des Rohprodukts 185°.

Aus Eisessig mehrfach umkrystallisiert: ockergelbe Nadeln vom maximalen Schmelzp. 197—198°. Gut löslich in Eisessig und Benzol, schwerer löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. In konz. Schwefelsäure löst sich das Keton mit tiefrotvioletter Farbe (fast undurchsichtig).

6,402 mg Subst.: 0,240 ccm N (24,5°, 756,5 mm).

$C_{20}H_{17}O_4N$ Ber. N 4,18 Gef. N 4,29.

10. Di-m-nitrobenzal-cyclohexanon. (B.)



Das Cyclohexanon wurde durch Oxydation des käuflichen Cyclo-

[1]) B. 18, 484 (1885).

Digitized by Google

hexanols mit Chromsäure erhalten.[1]) Siedep. 154—155°; Schmelzpunkt des Oxims 87—88° (nach v. Baeyer 88°).

Man gibt zu einer Lösung von 2 g Cyclohexanon und 6,4 g m-Nitrobenzaldehyd in 5 ccm Alkohol 10 Tropfen 10-proc. Natronlauge. Nach wenigen Minuten erstarrt die Lösung zu einem hellgelben Krystallbrei, der abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Ausbeute an Rohprodukt 2,5 g = 34 Proc. der Theorie. Eine Verbesserung der Ausbeute gelang nicht. Aus Eisessig umkrystallisiert: Hellgelbe, glimmerartige Blättchen vom Schmelzp. 194°. Gut löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

0,1838 g Subst.: 12,0 ccm N (15°, 753 mm).

$C_{20}H_{16}O_5N_2$ Ber. N 7,70 Gef. N 7,67.

11. Di-p-nitrobenzal-cyclohexanon. (B.)

Man fügt zu einer Lösung von 1,2 g Cyclohexanon und 4,0 g p-Nitrobenzaldehyd in 30 ccm Alkohol unter Umschütteln 15 Tropfen 10-proc. Natronlauge und erwärmt einige Minuten schwach auf dem Wasserbade. Beim Erkalten scheidet sich eine braune Krystallmasse aus, die abgesaugt und auf Ton getrocknet wird. Ausbeute 1,7 g = 39 Proc. der Theorie. Aus Benzol umkrystallisiert: Dunkelgelbe, glimmerartige Blättchen vom Schmelzp. 207°. Gut löslich in Benzol und Eisessig, weniger löslich in Alkohol.

0,2094 g Subst.: gaben 13,8 ccm N (15°, 750 mm).

$C_{20}H_{16}O_5N_2$ Ber. N 7,70 Gef. N 7,71.

b) *Aminoketone, ihre Salze und $SnCl_4$-Verbindungen.*

1. p-Dimethylaminobenzophenon.[2]) (A.)

Perchlorat. Man löst 0,2 g Aminoketon durch schwaches Erwärmen in 24 Tropfen 70-proc. wäßriger Überchlorsäure und läßt erkalten. Es scheiden sich farblose, kompakte, kleine Krystalle aus, die mit Äther gewaschen und vor der Analyse drei Stunden lang im Vakuum getrocknet werden.

0,0496 g Subst.: 0,0228 g AgCl.

$C_{15}H_{15}ON, HClO_4$ Ber. Cl 10,88 Gef. Cl 11,37.

Zur gleichen Verbindung gelangt man durch Zusatz von 4 Tropfen 70-proc. wäßriger Überchlorsäure zur Lösung von 0,2 g Aminoketon in 1 ccm Eisessig. Farblose, glimmerartig glänzende Blättchen.

0,0722 g Subst.: 0,0305 g AgCl.

Gef. Cl 10,45

---

[1]) v. Baeyer, A. 278, 100 (1893). [2]) Siehe Frdl. I, 44.

Digitized by Google

$SnCl_4$-Verbindung. Es gelang nicht durch Zusatz von $SnCl_4$ zur absolut benzolischen Lösung des Aminoketons ein einigermaßen analysenreines Additionsprodukt zu erhalten.

2. m-Aminobenzal-acetophenon (15). (B.)

Darstellung des Aminoketons. Das Aminoketon wurde durch Reduktion des entsprechenden Nitrokörpers[1]) mit $SnCl_4H_2$ in Eisessiglösung erhalten.[2]) Man trägt in eine Lösung von 60 g Zinnchlorür in mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig 6,2 g m-Nitrobenzalacetophenon ein und erwärmt auf dem Wasserbad bis zur klaren Lösung. Nach 12stündigem Stehen wird filtriert und das Filtrat mit 10-proc. Natronlauge stark alkalisch gemacht. Der gelbe Niederschlag wird nach dem Trocknen mit heißem Benzol ausgezogen; aus der Benzollösung scheidet sich beim Erkalten das Aminoketon als feinkörniges, gelbes Pulver vom Schmelzp. 159—160° aus. Ausbeute 97 Proc. der Theorie. Löst sich beim Erwärmen völlig klar in verdünnten, wäßrigen Mineralsäuren.

Monoperchlorat. Man versetzt eine Lösung von 0,1 g Aminoketon in 1 ccm Eisessig mit 10 Tropfen einer 70-proc. wäßrigen Überchlorsäure, wobei sich die braune Farbe der Lösung nach hellgelb aufhellt. Beim Erkalten krystallisieren lange, dünne Nadeln von schwach gelber Farbe aus, welche vor der Analyse über Natronkalk im Vakuum drei Tage lang getrocknet werden. An der Luft beständig. Mit wäßrigem Ammoniak wird das freie Amin zurückgebildet.

0,0848 g Subst. verbrauchten 2,54 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{15}H_{13}ON$, $HClO_4$ Ber. Cl 10,96 Gef. Cl 10,62.

Chlorbestimmung durch Schmelzen des Perchlorats im Platintiegel mit wasserfreier Soda, Lösen der Schmelze in Wasser, starkes Eindampfen der Lösung, Ansäuern derselben mit Salpetersäure und Titration der HCl mit $AgNO_3$ und NH_4CNS.

Diperchlorat. Aus der warmen Lösung des Aminoketons in überschüssiger 70-proc. wäßriger Überchlorsäure krystallisieren beim Erkalten gut ausgebildete, hell-orangegelbe Rhomboeder aus, die sehr leicht $HClO_4$ abgeben, so daß sie nicht unzersetzt zur Analyse gebracht werden konnten. Die Analyse weist auf ein Gemisch von Mono- und Diperchlorat hin. Wäßriges Ammoniak gibt das freie Amin zurück.

0,1200 g Subst. verbrauchten 4,78 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

---

[1]) R. Sorge, B. 35, 1068 (1902).

[2]) Siehe hierzu Rupe u. Porai-Koschitz, Z. f. Farbenindustrie 5, 317 (1906); ferner Kauffmann u. Burckhardt, B. 46, 3812 (1913).

Digitized by Google

$C_{15}H_{13}ON$, $1HClO_4$ Ber. Cl 10,96
$C_{15}H_{13}ON$, $2HClO_4$ „ „ 16,72 Gef. Cl 14,12.

Zahlreiche Analysen weiterer Substanzproben gaben kein besseres Resultat.

3. p-Aminobenzal-acetophenon(16). (A.)

Dieses Aminoketon wurde zunächst nach der Vorschrift von Rupe und Porai-Koschitz[1]) durch Reduktion des p-Nitrobenzalacetophenons mit $SnCl_4H_2$ in chlorwasserstoffhaltigem Eisessig erhalten. Wir fanden es aber später zweckmäßiger folgenden Weg einzuschlagen: p-Nitrotoluol wurde nach einem Patent von Geigy[2]) zum salzsauren p-Aminobenzaldehyd reduziert (Ausbeute aus 40 g Nitrotoluol etwa 12 g salzsaurer Aminobenzaldehyd) und dieser dann benzoyliert. Durch Kondensation des Benzoylaminobenzaldehyds mit Acetophenon wurde das p-Benzoylaminobenzal-acetophenon erhalten, welches dann schließlich beim Verseifen das gewünschte p-Aminobenzalacetophenon ergab.

p-Benzoylaminobenzaldehyd. Man löst 4 g salzsauren p-Aminobenzaldehyd unter Zusatz von wenig verdünnter Salzsäure in 800 ccm kochendem Wasser, macht die heiße Lösung durch Zusatz von 10-proc. Natronlauge schwach alkalisch, fügt sofort 10 ccm Benzoylchlorid hinzu und schüttelt das heiße Gemisch heftig durch, worauf ein braunes Öl ausfällt. Dieses Öl geht bei weiterem Schütteln (man sorge dafür, daß das Reaktionsgemisch stets alkalisch bleibt) in braun-gelbe Flocken über. Wird nun die Flüssigkeit so heiß wie möglich filtriert, so scheiden sich aus dem Filtrat beim Erkalten weiße Flocken aus, die mit denen vereinigt werden, die beim Auskochen des braunen Filterrückstands mit heißem Wasser erhalten werden. Ausbeute an aus Wasser umkrystallisiertem, schneeweißem Benzoylaminobenzaldehyd 2 g; Schmelzp. 146°.

0,1546 g Subst.: 8,4 ccm N (17°, 764 mm).

$C_{14}H_{11}O_2N$ Ber. N 6,22 Gef. N 6,42.

p-Benzoylaminobenzal-acetophenon. Man löst auf dem Wasserbad 3 g Benzoylaminobenzaldehyd und 1,5 g Acetophenon in 7 ccm Alkohol, fügt 5 Tropfen einer 30-proc. wäßrigen Natronlauge hinzu und erwärmt das Reaktionsgemisch unter häufigem Umschwenken so lange auf dem Wasserbad, bis es zu einem Krystallbrei erstarrt ist. Nach dem Erkalten verreibt man den Krystallbrei mit etwas Alkohol und saugt ab. Ausbeute an hellgelbem Rohprodukt 3 g; Schmelzp. 172°. Aus Alkohol umkrystallisiert: schwach gelbliche, glänzende, kleine Blättchen vom Schmelzp. 177—178°. Kauff-

[1]) Z. f. Farbenindustrie 5, 317 (1906).

[2]) Angaben bei Friedländer u. Lenk, B. 45, 2087 (1912).

Digitized by Google

mann und Burckhardt[1]) geben für ihren durch Benzoylieren von p-Aminobenzalacetophenon erhaltenen Benzoylkörper den Schmelzp. 181° an.

8,229 mg Subst.: 0,305 ccm N (16°, 758 mm).

$C_{22}H_{17}O_2N$ Ber. N 4,28 Gef. N 4,37.

p-Aminobenzal-acetophenon. Man erhitzt 0,5 g des Benzoylkörpers drei Stunden lang am Rückflußkühler mit einem Gemisch von 15 ccm Eisessig und 5 ccm 10-proc. Schwefelsäure, fügt wiederum 5 ccm 10-proc. Schwefelsäure hinzu und setzt das Erhitzen mindestens noch 6 Stunden fort. Dann versetzt man die Lösung (nach dem Abkühlen) bis zur alkalischen Reaktion mit 10-proc. wäßrigem Ammoniak und saugt das ausgeschiedene freie Amin ab. Gelb-braune, kleine Blättchen vom Schmelzpunkt 127°. Durch Ausfällen der salzsauren Lösung des Rohprodukts mit Ammoniak wurde ein reines Aminoketon vom Schmelzp. 147—148° erhalten; Rupe und Porai-Koschitz geben als Schmelzp. 151° an.

Monoperchlorat des Aminoketons. Man löst 0,2 g Amin unter Erwärmen in 2 ccm Eisessig und gibt zur heißen Lösung 2 ccm einer etwa 50-proc. wäßrigen Überchlorsäure. Es scheiden sich bald braune Krystallnadeln ab, die beim Verreiben auf Ton einen gelbbraunen Strich geben. Trocknen über Natronkalk.

0,0978 g Subst.: 0,0467 g AgCl.

$C_{15}H_{13}ON, HClO_4$ Ber. Cl 10,96 Gef. Cl 11,81.

Es gelang nicht, ein reines Diperchlorat des Aminoketons darzustellen (mit 70-proc. wäßriger Überchlorsäure); es wurde stets ein Gemisch von Mono- und Diperchlorat erhalten.

Salzsaures Salz. Nach Rupe und Porai-Koschitz soll das salzsaure Salz des Aminoketons in einer fleischfarbenen und einer roten Form existieren. Das von ihnen beschriebene rote Chlorid konnten wir nicht erhalten. Unsere rotgefärbten Salze, die wir durch längeres Erwärmen bzw. Kochen der salzsauren Lösung des Amins erhielten, waren stets durch Zersetzungsprodukte verunreinigt. Die Bedingungen zur Darstellung des roten Salzes sind anscheinend nicht genau genug angegeben, um sie reproduzieren zu können.

Das sogenannte „fleischfarbene" Chlorid erhielten wir, als wir das Amin über freier Flamme in 10-proc. Salzsäure lösten und die Lösung schnell filtrierten. Es schieden sich während des Erkaltens gelbbraune Blättchen aus, die einen Stich ins rötliche hatten und beim Verreiben auf der Tonplatte einen rein gelbbraunen Strich gaben (wie die Krystalle des Perchlorats). Die Krystalle wurden mehrere Tage über Natronkalk getrocknet und dann analysiert.

[1]) A. a. O.

Digitized by Google

0,1091 g Subst.: 0,0606 g AgCl.

$C_{15}H_{13}ON$, HCl Ber. Cl 13,66 Gef. Cl 13,74.

4. p-Dimethylaminobenzal-acetophenon(17) (A).

Darstellung im wesentlichen nach der Methode von Sachs[1]), durch Kondensation von p-Dimethylaminobenzaldehyd mit Acetophenon bei Gegenwart von NaOH. Aus Alkohol umkrystallisiert: schöne, hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 114—115°; aus wäßriger Salzsäure umkrystallisiert: hellgelbe, feine Blättchen vom Schmelzp. 111—112°.

Monoperchlorat. Man erwärmt 0,5 g Aminoketon auf dem Wasserbad mit 2,3 g 70-proc. wäßriger Überchlorsäure. Es entsteht eine tief orangefarbene Lösung, aus der sich nach dem Erkalten grünstichig gelbe, dicke Blättchen abscheiden, die im Vakuum über Natronkalk getrocknet wurden (Substanz I). Bei Anwendung einer doppelt so großen Menge Überchlorsäure entsteht ebenfalls das Monoperchlorat des Aminoketons (Substanz II). Das Perchlorat ist in der Farbe heller gelb als das freie Aminoketon.

I. 0,1098 g Subst.: 0,0476 g AgCl. — 0,1176 g Subst.: 0,0508 g AgCl.
II. 0,1152 g „ 0,0482 g AgCl.

			I		II
$C_{17}H_{17}ON$, $HClO_4$	Ber. Cl 10,09	Gef. Cl	10,72	10,68	10,35.

Zu einem ganz farblosen Monoperchlorat gelangt man auf folgende Weise: Man versetzt 0,25 g Aminoketon mit 0,5 g 70-proc. wäßriger Überchlorsäure, gibt zu der gelblichweißen Masse 2 ccm Eisessig, schüttelt gut um und erwärmt auf dem Wasserbad. Es entsteht eine klare rosafarbene bis weinrote Lösung, aus der sich beim Erkalten farblose, glimmerartige Blättchen abscheiden, die wie üblich getrocknet werden. Nach der Chlorbestimmung zu schließen, ist in diesem Perchlorat noch Lösungsmittel addiert.

0,1332 g Subst.: 0,0502 g AgCl.
Gef. Cl 9,33.

Verdünnt man die Lösung des Aminoketons in 70-proc. wäßriger Überchlorsäure mit etwas Wasser, so wird sie blaßrosa; beim Erwärmen tritt eine starke Farbvertiefung ein, die beim Abkühlen wieder abblaßt.

Salzsaures Salz. In Form hellgelber Nadeln erhält man das Hydrochlorid, wenn man das Aminoketon unter schwachem Erwärmen in mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter konz. Salzsäure löst und die Lösung erkalten läßt. Nach einiger Zeit krystallisieren aus der Lösung hellgelbe Nadeln aus, die sich zu Büscheln zusammenlagern. An der Luft

[1]) B. 35, 3576 (1902).

Digitized by Google

werden sie bald unter Zersetzung tief gelb. Vor der Analyse wurden die Krystalle 2 Tage lang neben Natronkalk getrocknet.

0,0926 g Subst.: 0,0446 g AgCl.

$C_{17}H_{17}ON$, HCl Ber. Cl 12,34 Gef. Cl 11,91.

Löst man das Aminoketon unter schwachem Erwärmen in konzentrierter Salzsäure, die mit ganz wenig Wasser verdünnt ist, so erhält man eine rotviolette Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten das Hydrochlorid in fast farblosen, blättchenförmigen Nadeln ausscheidet, die beim Trocknen über Natronkalk einen ganz leichten bläulichen Schimmer annehmen. Läßt man die farblosen Blättchen 24 Stunden lang im Exsiccator liegen, so sind sie hellgelb geworden; ihre Analyse stimmt dann wieder auf wasserfreies Monohydrochlorid.

0,1408 g Subst. (24 Stdn. lang über Natronkalk getrocknet): 0,0712 g AgCl.

$C_{17}H_{17}ON$, HCl Ber. Cl 12,34 Gef. Cl 12,50.

Nimmt man bei der Darstellung des salzsauren Salzes unverdünnte konz. Salzsäure, so erhält man hellblaue Blättchen, die beim Verreiben ein weißblaues Pulver geben; sie wurden nicht analysiert.

$SnCl_4$-Verbindung. Man destilliert zu 0,2—0,3 g Aminoketon, welches sich in einem kleinen Kölbchen befindet, 10—12 ccm über Natrium getrocknetes Benzol, wobei man für Fernhalten der Luftfeuchtigkeit sorgt. Dann gibt man schnell 1 ccm $SnCl_4$ hinzu, verschließt das Kölbchen sofort wieder, schüttelt um und läßt das Ganze einige Stunden stehen. Das abgeschiedene Additionsprodukt wird möglichst schnell auf Ton gebracht und im Vakuum über Phosphorpentoxyd und Natronkalk getrocknet. Schwarzes, sehr feuchtigkeitsempfindliches Pulver.

0,2230 g Subst.: 0,0651 g SnO_2 u. 0,2558 g AgCl.

$C_{17}H_{17}ON$, $SnCl_4$ Ber. Sn 23,19 Cl 27,71

Gef. „ 23,00 „ 28,37.

Sn : Cl = 1 : 4,13.

5. m-Aminobenzal-p-methoxyacetophenon (4) (B).

Man löst 5 g p-Acetylanisol und 5 g m-Acetylaminobenzaldehyd — aus m-Aminobenzaldehyd[1]) und Essigsäureanhydrid[2]) (farblose Blättchen vom Schmelzp. 84°) — in der Wärme in 5 ccm Alkohol, gibt 12 Tropfen einer 15-proc. Natronlauge hinzu und schüttelt das Reaktionsgemisch gut durch. Beim Erkalten erstarrt die Lösung nach kurzer Zeit zu einem fast weißen Krystallbrei. Die Krystalle werden abfiltriert, mit wenig

[1]) Er wurde uns in liebenswürdiger Weise von den Farbenfabriken, vorm. Bayer in Leverkusen zur Verfügung gestellt.

[2]) Friedländer u. Fritsch, M. 24, 3 (1903).

Digitized by Google

Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Ausbeute an Rohprodukt 7,4 g = 76 Proc. der Theorie. Aus Alkohol umkrystallisiert: feine, moosartig verwachsene, fast farblose Krystalle vom Schmelzp. 144—145°. Gut löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, fast unlöslich in Äther.

0,1106 g Subst.: 4,4 ccm N (18°, 759 mm).

$C_{18}H_{17}O_3N$ Ber. N 4,75 Gef. N 4,66.

Zur *Verseifung* kocht man eine Lösung von 2 g der Acetylverbindung in 60 ccm Eisessig mit 60 ccm 10-proc. Schwefelsäure 6 Stunden lang am Rückflußkühler auf freier Flamme. Dann trägt man die Lösung, die mit Wasser keine Fällung mehr geben darf, unter Kühlung in 10-proc. wäßriges Ammoniak ein, saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser, trocknet ihn im Vakuum nnd krystallisiert ihn aus wenig heißem Benzol um: Schöne, glänzende Krystallbüschel von intensiv gelber Farbe, die bei 141° schmelzen. Ausbeute fast quantitativ. Sehr leicht löslich in Eisessig, gut löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Äther und Ligroin. In verdünnten wäßrigen Mineralsäuren löst sich das Amin beim Erwärmen klar auf.

0,1134 g Subst.: 5,6 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{16}H_{15}O_2N$ Ber. N 5,54 Gef. N 5,65.

Monoperchlorat des Aminoketons. Löst man das Aminoketon in wenig Eisessig und fügt 70-proc. wäßrige Überchlorsäure hinzu, so krystallisiert nach kurzer Zeit das Monoperchlorat in stäbchenförmigen Krystallen von hellgelber Farbe aus. Die Krystalle sind an der Luft beständig, mit Wasser tritt Zersetzung ein; Trocknen wie üblich neben Natronkalk.

0,1018 g Subst. verbrauchten 2,92 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{16}H_{15}O_2N, HClO_4$ Ber. Cl 10,03 Gef. Cl 10,17.

Diperchlorat des Aminoketons. Man löst das Aminoketon unter schwachem Erwärmen in 70-proc., wäßriger Überchlorsäure. Beim Erkalten der Lösung krystallisieren orangefarbene Nädelchen aus, die zu Büscheln miteinander vereinigt sind. An der Luft verfärbt sich das Perchlorat allmählich, mit Wasser zersetzt es sich sofort; mit wäßrigem Ammoniak entsteht freies Aminoketon vom ursprünglichen Schmelzpunkt. Trocknen des Perchlorats über Natronkalk.

0,0705 g Subst. verbrauchten 2,98 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{16}H_{15}O_2N, 2HClO_4$ Ber. Cl 15,62 Gef. Cl 15,00.

6. p-Aminobenzal-p-methoxyacetophenon(1) (Pr.).

Man gibt zu einer Lösung von 8 g Zinnchlorür in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig 1 g feingepulvertes p-Nitro-

Digitized by Google

benzal-p-methoxyacetophenon und schüttelt gut um. Dann erwärmt man das rötlich gefärbte Gemisch $1^1/_2$ Stunden lang am Steigrohr auf dem Wasserbad und läßt erkalten. Nach etwa 12 Stunden filtriert man ab (Filtrat I), erwärmt den Rückstand mit 30 ccm 10-proc. Salzsäure, gibt dann 80 ccm Wasser hinzu und filtriert wiederum (Filtrat II). Aus den vereinigten Filtraten I und II fällt man durch Zusatz von überschüssiger 10-proc. Natronlauge das freie Amin aus, welches man nach dem Trocknen auf Ton aus Toluol umkrystallisiert. Bräunlichgelbe Blättchen vom Schmelzp. 173—174°; löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Eisessig und Toluol.

0,0988 g Subst.: 4,5 ccm N (13°, 771 mm).

$C_{16}H_{15}O_2N$ Ber. N 5,54 Gef. N 5,51.

Benzoylderivat. Erhalten durch direkte Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Aminoketon bei Wasserbadtemperatur. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert: Feine Blättchen vom Schmelzp. 199—201°. Löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig und Chloroform.

0,1044 g Subst. 3,6 ccm N (19°, 765 mm).

$C_{23}H_{19}O_3N$ Ber. N 3,92 Gef. N 4,06.

Diperchlorat. Man gibt zu der heißen Lösung von 0,2 g Aminoketon in möglichst wenig Eisessig 10 Tropfen 70-proc. wäßriger Überchlorsäure. Nach wenigen Minuten scheiden sich braunorangefarbene Krystalle aus, die zur Analyse im Vakuum über Natronkalk getrocknet werden.

0,0846 g Subst.: 0,0524 g AgCl. — 0,0769 g Subst.: 0,0476 g AgCl.

$C_{16}H_{15}O_2N, 2HClO_4$ Ber. Cl 15,62 Gef. Cl 15,32 15,31.

7. p-Dimethylaminobenzal-p-methoxyacetophenon (2) (Pr. u. A.).

Zu einer warmen Lösung von 4 g p-Dimethylaminobenzaldehyd und 4 g p-Acetylanisol in 5 ccm Alkohol gibt man 5 Tropfen einer 50-proc. Natronlauge und erwärmt die Flüssigkeit wenige Minuten auf dem Wasserbade. Sie färbt sich dabei dunkelbraun. Beim Erkalten scheidet sich allmählich ein dunkles Öl ab, worauf nach einigen Stunden das Reaktionsgemisch zu einer orangefarbenen Masse erstarrt. Man saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit etwas Alkohol und trocknet ihn auf Ton. Citronengelbes Pulver vom Schmelzp. 126—127°. Aus Alkohol umkrystallisiert: citronengelbe, feine Blättchen vom Schmelzp. 127°. Ausbeute an Rohprodukt 3 g.

0,1244 g Subst.: 5,4 ccm N (14,5°, 746 mm).

$C_{18}H_{19}O_2N$ Ber. N 4,99 Gef. N 5,06.

Digitized by Google

Monoperchlorat. Man löst unter schwachem Erwärmen 0,2 g Aminoketon in 2 ccm 70-proc. wäßriger Überchlorsäure und fügt zu der warmen Lösung vorsichtig etwas Wasser. Es fallen graustichige, dunkelblaue Blättchen aus, die abgesaugt, mit Äther gewaschen und 24 Stunden lang an der Luft getrocknet werden. Sie behalten so ihre blaue Farbe unverändert bei. Die blauen Krystalle enthalten, trotz des Waschens mit Äther, immer noch einen etwas zu hohen Chlorgehalt (9,74 Proc. Cl). Läßt man sie über Natronkalk und dann über Phosphorpentoxyd stehen, so färben sie sich zunächst grün (Mischfarbe) und schließlich schön gelb. Nunmehr zeigen sie den für ein wasserfreies Monoperchlorat berechneten Chlorgehalt. An freier Luft wird das gelbe Perchlorat unter Aufnahme von $1^1/_2$ Molekülen Wasser sofort wieder blau, um dann über Phosphorpentoxyd wieder die gelbe Farbe des wasserfreien Perchlorats anzunehmen. Es existiert also ein wasserfreies gelbes und ein wasserhaltiges blaues Monoperchlorat.

Analyse des gelben Perchlorats. (Getrocknet über P_2O_5 und Natronkalk).

0,0508 g Subst.: 0,0196 g AgCl.

$C_{18}H_{19}O_2N, HClO_4$ Ber. Cl 9,30 Gef. Cl 9,54.

0,0912 g gelbes Perchlorat nahmen an der Luft in kurzer Zeit zu um 0,0068 g = 7,45 Proc. Für die Aufnahme von $1^1/_2$ Molekülen H_2O berechnet sich ein Wert von 7,1 Proc.

Durch Zusatz von 70-proc. wäßriger Überchlorsäure zur Eisessiglösung des Aminoketons wird ein in kompakten, durchsichtigen, fast farblosen Krystallen krystallisiertes Monoperchlorat erhalten, das anscheinend essigsäurehaltig ist.

Diperchlorat. Man löst 0,25 g Aminoketon unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade in 3 g 70-proc. wäßriger Überchlorsäure und läßt zur Krystallisation stehen. Ausscheidung orangegelber, kompakter Kryställchen, die vor der Analyse 24 Stunden lang (Analyse I) bzw. 3 Tage lang (Analyse II) über Natronkalk im Vakuum getrocknet werden.

I. 0,1035 g Subst.: 0,0643 g AgCl. — II. 0,1062 g Subst.: 0,0634 g AgCl.

			I	II
$C_{18}H_{19}O_2N, 2HClO_4$	Ber. Cl 14,70	Gef. Cl	15,37	14,76.

$SnCl_4$-Verbindung. Man destilliert bei Feuchtigkeitsabschluß zu 0,2 bis 0,3 g Aminoketon 10—12 ccm wasserfreies Benzol und fügt 1 ccm $SnCl_4$ hinzu, verstöpselt sofort, schüttelt um und läßt einige Stunden stehen. Es scheidet sich ein fast schwarzes Pulver ab, welches auf Ton im Vakuum über P_2O_5 getrocknet wird. An der Luft tritt schnell Zersetzung ein.

0,1682 g Subst.: 0,0464 g SnO_2 und 0,1744 g AgCl.

$C_{18}H_{19}O_2N, SnCl_4$	Ber. Sn 21,90	Cl	26,16
	Gef. „ 21,74	„	25,65.

Sn : Cl = 1 : 3,95.

Digitized by Google

8. m-Aminobenzal-benzal-aceton (8) (B).

Das freie Aminoketon wurde in Abänderung der Vorschrift von Kauffmann und Burckhardt[1]) folgendermaßen erhalten: In eine Aufschlämmung von 20 g Zinnchlorür in 40 ccm Eisessig wurde so lange trockener Chlorwasserstoff eingeleitet, bis eine klare Lösung entstanden war. Dann wurden nach und nach unter gutem Schütteln 2 g m-Nitrobenzal-benzal-aceton eingetragen und das Reaktionsgemisch bis zur vollständigen Lösung des Ketons auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung filtriert und das Filtrat nach 12stündigem Stehen mit einer gesättigten Natriumacetatlösung versetzt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, getrocknet, fein pulverisiert und im Soxhlet mit Benzol ausgezogen. Es wurden so intensiv gelbe Krystalle vom tetraedrischen Habitus erhalten, deren Schmelzpunkt bei 138—139° lag. Durch wäßrige Mineralsäuren wurde das Amin beim Erwärmen klar aufgenommen. Kauffmann und Burckhardt geben als Schmelzpunkt ihres Aminoketons 114° an.

Monoperchlorat. Man versetzt eine Lösung von 0,15 g Aminoketon in 1 ccm Eisessig mit 10 Tropfen einer etwa 35-proc. wäßrigen Überchlorsäure. Nach einiger Zeit krystallisieren schwach orangegelbe, kleine Kryställchen aus, die wie üblich getrocknet werden. Mit Wasser zersetzt sich das Perchlorat schnell, an der Luft ist es längere Zeit beständig.

0,1476 g Subst. verbrauchten 4,33 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{17}H_{15}ON, HClO_4$ Ber. Cl 10,15 Gef. Cl 10,40.

Diperchlorat. Dieses Salz bildet sich beim Erkalten einer unter schwachem Erwärmen hergestellten Lösung des Aminoketons in 70-proc. Überchlorsäure in mikroskopisch kleinen Krystallen von ockergelber Farbe. An der Luft verfärben sich die Krystalle allmählich; vor der Analyse wurden sie neben Natronkalk getrocknet. Das mit wäßrigem Ammoniak aus dem Perchlorat zurückgebildete Aminoketon hatte den Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials.

0,1248 g Subst. verbrauchten 5,52 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{17}H_{15}ON, 2HClO_4$ Ber. Cl 15,76 Gef. Cl 15,68.

9. p-Dimethylaminobenzal-benzal-aceton (5) (A.).

Dieses Aminoketon entsteht nach Borsche[2]) durch Kondensation von Benzalaceton mit Dimethylaminobenzaldehyd.

[1]) B. **46**, 3808 (1913).

[2]) A. **375**, 177 (1910).

Digitized by Google

Wir erhielten die gleiche Verbindung durch Kondensation von Dimethylaminobenzalaceton mit Benzaldehyd.

Man löst 3 g Dimethylaminobenzalaceton in 30 ccm Alkohol und gibt 1,8 g Benzaldehyd (frisch destilliert) und dann 1 ccm 10-proc. Natronlauge hinzu. Erhitzt man nun 10 Minuten auf dem Wasserbade und läßt dann erkalten, so scheidet sich bald ein roter Krystallbrei aus, der abgesaugt und auf Ton getrocknet wird. Ausbeute an Rohprodukt 3,4 g; Schmelzpunkt 149—150°. Mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert: Ziegelrote Nadeln vom Schmelzp. 155° (aus Benzol umkrystallisiert: Braungelbe Krystalle). In der Literatur ist als Schmelzpunkt 158° angegeben. In Eisessig löst sich das Amin mit blutroter Farbe; beim Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich wieder freies Amin aus.

Monoperchlorat. 1. Man versetzt eine heiße Lösung von 0,2 g Aminoketon in 2 ccm Eisessig mit 2 ccm einer heißen, etwa 50-proc. wäßrigen Überchlorsäure. Die Lösung färbt sich augenblicklich grün. Nach einigen Stunden scheiden sich dunkelgrüne, prismatische Nadeln aus, die unter dem Mikroskop mit grasgrüner Farbe klar durchsichtig sind. Sie halten sich an der Luft längere Zeit unverändert. Vor der Analyse wurden sie über Natronkalk getrocknet.

0,0859 g Subst.: 0,0332 g AgCl.

$C_{19}H_{19}ON, HClO_4$ Ber. Cl 9,39 Gef. Cl 9,56.

2. Läßt man das orangebraune Diperchlorat an der Luft liegen, so werden die Krystalle allmählich grasgrün. Das Diperchlorat geht so in das Monoperchlorat über. Sobald das Salz gleichmäßig grün geworden ist, wäscht man es mit Äther und trocknet es 2 Stunden lang im Vakuumexsiccator.

0,0577 g Subst.: 0,0216 g AgCl.

Gef. Cl 9,26.

Diperchlorat. Man löst 0,2 g Aminoketon durch schwaches Erwärmen in 2 g 70-proc. wäßriger Überchlorsäure. Beim Erkalten scheiden sich allmählich ganz feine, orangebraune Nadeln ab. Über Natronkalk ist das Diperchlorat unbegrenzt haltbar. An der Luft wird es schnell grün (siehe oben). Vor der Analyse wurde die Substanz 3 Tage lang über Natronkalk und dann noch 12 Stunden über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1024 g Subst.: 0,0615 g AgCl.

$C_{19}H_{19}ON, 2\,HClO_4$ Ber. Cl 14,84 Gef. Cl 14,86

$SnCl_4$-Verbindung. Die Darstellung dieses Additionsproduktes entspricht ganz der der übrigen $SnCl_4$-Verbindungen. Dunkelbraunviolettes, fast schwarzes Pulver, welches sich an freier Luft zersetzt, neben Phosphorpentoxyd aber unbegrenzt haltbar ist.

0,0944 g Subst.: 0,0239 g SnO_2 und 0,0901 g AgCl.

$C_{19}H_{19}ON, SnCl_4, C_6H_6$ Ber. Sn 19,27 Cl 23,02

Gef. „ 19,94 „ 23,61.

Sn : Cl = 1 : 3,96.

Digitized by Google

10. m-Aminobenzal-anisal-aceton (9) (B.).

Über die Darstellung dieses Aminoketons siehe P. Pfeiffer, „Versuche zur Darstellung metakondensierter Ringsysteme in der aromatischen Reihe".[1]) Dort findet sich auch das Diperchlorat des Amins beschrieben. Es bildet bordeauxrote Krystalle. Eine neue Darstellung bestätigte die früheren Resultate.

0,0942 g Subst. verbrauchten 3,75 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{18}H_{17}O_2N, 2HClO_4$ Ber. Cl 14,77 Gef. Cl 14,12.

Das *Monoperchlorat* des Aminoketons stellt man zweckmäßig folgendermaßen dar: Man gibt zu einer Lösung von 0,15 g Aminoketon in Alkohol 4 Tropfen 10-proc. wäßriger Überchlorsäure und 6 Tropfen Wasser (Probe I) oder 3 Tropfen 70-proc. wäßriger Überchlorsäure und 3 Tropfen Wasser (Probe II). Beim langsamen Verdunsten des Alkohols bilden sich rotbraune, kurze, stabförmige Krystalle, die an der Luft längere Zeit beständig sind, sich aber mit Wasser schnell zersetzen. Sie werden über Natronkalk getrocknet.

I. 0,1210 g Subst.: 3,26 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$. — II. 0,1318 g Subst.: 3,42 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{18}H_{17}O_2N, 1HClO_4$ Ber. Cl 9,34 Gef. Cl 9,55, 9,20.

11. p-Aminobenzal-anisal-aceton (6) (Pr.).

Man trägt in eine Lösung von 5 g Zinnchlorür in 20 ccm mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig 1 g feingepulvertes p-Nitrobenzal-anisal-aceton ein. Dann erwärmt man das Gemisch, das sich unter Erwärmen rötlich gefärbt hat, noch etwa $^3/_4$ Stunden lang auf dem Wasserbad am Steigrohr und läßt erkalten. Es setzt sich ein rotbrauner Niederschlag ab, der nach 12 Stunden abgesaugt wird (Filtrat I). Den Rückstand kocht man mit etwa 30 ccm 10-proc. Salzsäure + 30 ccm Wasser aus und vereinigt dann das beim erneuten Filtrieren gebildete Filtrat II mit dem Filtrat I. Auf Zusatz von 10-proc. Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion zu den vereinigten Filtraten scheidet sich das freie Amin ab, welches abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus verdünntem Methylalkohol (7 Teile Methylalkohol, 3 Teile Wasser) umkrystallisiert wird. Schmelzpunkt des reinen Amins, welches gut löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Äther und Chloroform ist, 158—160°. Ausbeute an Rohprodukt 0,6 g.

[1]) J. pr., im Druck.

Digitized by Google

0,1067 g Subst.: 4,7 ccm N (15°, 762mm).

$C_{18}H_{17}O_2N$ Ber. N 5,02 Gef. N 5,23.

Diperchlorat. Man löst 0,2 g Aminoketon unter schwachem Erwärmen in wenig Eisessig und gibt zu der tieforangeroten Lösung 10 Tropfen 70-proc. wäßriger Überchlorsäure. Nach wenigen Minuten scheiden sich blau schillernde, fast schwarze Nadeln aus, die auf Ton abgepreßt und im Vakuum über Natronkalk getrocknet werden.

I. 0,0832 g Subst.: 0,0483 g AgCl; 0,0922 g Subst.: 0,0531 g AgCl. — II. 0,0940 g Subst.: 0,0550 g AgCl.

$C_{18}H_{17}O_2N, 2HClO_4$ Ber. Cl 14,77
Gef. I. „ 14,36, 14,25. II. 14,48.

12. p-Dimethylaminobenzal-anisal-aceton(7) (Pr., A.).

Darstellung I. Man gibt zu einer Lösung von 0,5 g Anisalaceton und 0,8 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 5 ccm Methylalkohol 0,5 ccm einer 10-proc. wäßrigen Natronlauge, läßt das Gemisch, nachdem man kräftig geschüttelt hat, über Nacht stehen und saugt dann das auskrystallisierte Aminoketon ab. Ausbeute an Rohprodukt 0,5 g. Zweimal aus Alkohol umkrystallisiert: Gelborangefarbene Nädelchen vom Schmelzp. 139°; gut löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform und Äther.

0,1040 g Subst.: 4,0 ccm N (11°, 754 mm).

$C_{20}H_{21}O_2N$ Ber. N 4,56 Gef. N 4,59.

Darstellung II. Man erhitzt eine Lösung von 3 g p-Dimethylaminobenzalaceton und 2,2 g Anisaldehyd in 15 ccm Alkohol auf dem Wasserbad zum Sieden, gibt 12 Tropfen einer 10-proc., wäßrigen Natronlauge hinzu und stellt das Reaktionsgemisch weitere 5 Minuten auf ein siedendes Wasserbad. Die nach dem NaOH-Zusatz blutrote Lösung wird bald rotschwarz. Es setzt sich dann ein rotes Öl ab, das allmählich zu einer braunroten Masse erstarrt; diese wird abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus Alkohol oder Benzol umkrystallisiert. Zweimal aus Alkohol umkrystallisiert: Braunorangefarbene, dicke, unregelmäßig gestaltete Blättchen bis Nädelchen, die zu Sternen und Drusen zusammengelagert sind. Schmelzp. 140°. Eine Mischprobe der nach I und II dargestellten Verbindungen gab keine Schmelzpunktsdepression.

Diperchlorat. Die Lösung von 0,2 g Aminoketon in 24 Tropfen 70-proc. wäßriger Überchlorsäure ist undurchsichtig schwarzrot gefärbt. Es scheiden sich aus ihr allmählich violettschwarze, mikroskopisch kleine Krystalle aus,

Digitized by Google

die mit Äther gewaschen und zur Analyse 24 Stunden lang über Natronkalk getrocknet werden. Strich auf Ton dunkelviolett.

0,0696 g Subst.: 0,0383 g AgCl.

$C_{20}H_{21}O_2N, 2HClO_4$ Ber. Cl 13,96 Gef. Cl 13,61.

$SnCl_4$-Verbindung. Die Darstellung dieser Verbindung entspricht ganz der des Additionsproduktes von $SnCl_4$ an p-Dimethylaminobenzal-acetophenon. Schwarzes, sehr feuchtigkeitsempfindliches Pulver.

0,1802 g Subst.: 0,0528 g SnO_2 und 0,1994 g AgCl.

$C_{20}H_{21}O_2N, SnCl_4$ Ber. Sn 20,90 Cl 24,98
Gef. „ 23,07 „ 27,37.
Sn : Cl = 1 : 3,92.

Die absoluten Werte für Sn und Cl sind etwas zu hoch; das Atomverhältnis ist richtig.

13. p,p'-Tetramethyldiaminodibenzalaceton(10) (A. u. R.).

Diese Verbindung ist zuerst von Sachs u. Lewin[1]) dargestellt worden. Wir erhielten sie folgendermaßen: Eine warme Lösung von 3 g p-Dimethylaminobenzalaceton und 2,4 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in möglichst wenig (etwa 10 ccm) Alkohol wurde mit 10 Tropfen 10-proc. Natronlauge versetzt und gut umgeschüttelt; dann wurde das Reaktionsgemisch noch einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen erstarrte die Lösung bald zu einer festen, krystallinischen Masse, die abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wurde. Ausbeute an rotbraunem Rohprodukt vom Schmelzp. 186° 3,3 g. Aus Alkohol umkrystallisiert: Orangebraune Blättchen vom Schmelzp. 191°.

Triperchlorat. Beim Verreiben der Tetramethylbase mit wenig 70-proc. wäßriger Überchlorsäure entsteht ein gelber Krystallbrei, der auf Zusatz von etwas mehr Überchlorsäure beim schwachen Erwärmen eine orangefarbene klare Lösung gibt. Beim Erkalten scheidet sich das Triperchlorat in schönen, gelben Nädelchen ab, die an der Luft schnell grau werden, also $HClO_4$ verlieren. Beim Übergießen mit rauchender Salpetersäure explodiert das Salz mit scharfer Brisanz. Trocknen über Natronkalk.

0,1190 g Subst.: 0,8050 g AgCl.

$C_{21}H_{24}ON_2, 3HClO_4$ Ber. Cl 17,11 Gef. Cl 16,73.

Diperchlorat. Man löst die Tetramethylbase in möglichst wenig 70-proc. wäßriger Überchlorsäure und verdünnt dann die orangefarbene Lösung vorsichtig mit Wasser. Es scheidet sich so unter Entfärbung der Lösung das

[1]) B. 35, 3576 (1902).

Digitized by Google

Diperchlorat in feinen, fast farblosen, glänzenden Nädelchen aus, die etwas bläulich schimmern. Sie werden mit Äther gewaschen. Im Exsiccator über Natronkalk sind sie gut haltbar.

0,1208 g Subst.: 0.0667 g AgCl.

$C_{21}H_{24}ON_2, 2HClO_4$ Ber. Cl 13,61 Gef. Cl 13,66.

Monoperchlorat. 1. Wird das Triperchlorat, am besten solange es noch etwas feucht ist, vorsichtig mit wachsenden Mengen Wasser verrieben, so entsteht zunächst ein ultramarinblaues Salz, welches bei weiterem H_2O-Zusatz bald in weißes, krystallinisches Diperchlorat übergeht. Fährt man mit dem H_2O-Zusatz fort, so bleibt das Reaktionsgemisch zunächst unverändert, dann tauchen an einzelnen Stellen glänzende, käfergrüne Massen auf, die aber bei weiterem H_2O-Zusatz wieder verschwinden und glänzenden, dunkelbraunen Blättchen Platz machen. Sie werden auf Ton neben Natronkalk getrocknet. An der Luft verändern sie sich schnell. Nach der Analyse liegt ein Perchlorat mit dem Molekularverhältnis 3 : 4 vor. Wir können dieses Salz als eine Molekülverbindung von Mono- und Diperchlorat auffassen.

0,1225 g Subst.: 0,0506 g AgCl.

$3C_{21}H_{24}ON_2, 4HClO_4$ Ber. Cl 10,46 Gef. Cl 10,22.

2. Man läßt zu einer Lösung von 0,32 g Tetramethylbase in 10 ccm Eisessig 0,08 g einer 70-proc. wäßrigen Überchlorsäure zutropfen. Es scheidet sich ein rotbraunes Öl aus, das allmählich erstarrt. Die erstarrte Masse wird auf Ton abgepreßt. Rotbraunes, einheitlich aussehendes Pulver, welches über Natronkalk getrocknet wird.

0,0544 g Subst.: 0,0225 g AgCl.

Gef. Cl 10,23.

Monoacetat. Aus einer heißen Lösung der Tetramethylbase in sehr wenig Eisessig scheiden sich beim Erkalten kleine, dunkelrote Blättchen aus, die an freier Luft auf Ton getrocknet werden. Beim Erhitzen verlieren die Krystalle ihren Essigsäuregehalt, wobei sie orangefarben werden. Ihr Strich auf Ton ist rot, während der der freien Tetramethylbase orangefarben ist.

0,0860 g lufttrockene Subst. verloren beim Erhitzen auf 100° 0,0137 g an Gewicht.

$C_{21}H_{24}ON_2, CH_3COOH$ Ber. CH_3COOH 15,79 Gef. CH_3COOH 15,93.

14. p-Dimethylaminobenzal-cyclohexanon (B.).

Man gibt zu einer Lösung von 6,4 g Cyclohexanon und 2,4 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 5 ccm Alkohol 1 ccm einer 10-proc. Natriumäthylatlösung und erwärmt das Reaktionsgemisch einige Minuten lang auf dem Wasserbad. Es scheidet sich eine hellgelbe Krystallmasse aus, die man nach einigen

Digitized by Google

Stunden absaugt und auf Ton trocknet. Ausbeute 2,1 g. Aus wäßrigem Alkohol (2 Teile Alkohol, 1 Teil Wasser) umkrystallisiert: hellgelbe, glimmerartig glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 127—128°. In der Wärme leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, schwer löslich in Ligroin.

7,144 mg Subst.: 0,372 ccm N (16°, 761 mm).

$C_{15}H_{19}ON$ Ber. N 6,12 Gef. N 6,16.

15. p-Dimethylaminobenzal-benzal-cyclohexanon (22) (B.).

Man fügt zu einer Lösung von 0,3 g p-Dimethylaminobenzalcyclohexanon und 0,2 g Benzaldehyd in 2 ccm Alkohol 20 Tropfen einer 10-proc. Lösung von Natriumäthylat und erhitzt auf dem Wasserbad zum Sieden. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem orangefarbenen Krystallbrei, der abgesaugt und getrocknet wird. Ausbeute 0,4 g. Aus wäßrigem Alkohol (3 Tle. Alkohol, 1 Tl. Wasser) umkrystallisiert: Hellgelbe, moosartig verzweigte Kryställchen; aus Ligroin umkrystallisiert: Hellgelbe, glimmerförmige Blättchen. Schmelzp. 137—138°. Sehr leicht löslich in Aceton und Benzol, leicht löslich in Alkohol, schwerer löslich in Ligroin.

6,121 mg Subst.: 0,238 ccm N (16°, 752 mm).

$C_{22}H_{23}ON$ Ber. N 4,42 Gef. N 4,54.

Monoperchlorat. Man versetzt die Lösung des Ketons in wäßrigem Alkohol (3 Tle. Alkohol, 1 Tl. Wasser) mit 70-proc., wäßriger Überchlorsäure, bis sich die Lösung grün gefärbt hat. Allmählich krystallisieren schöne grüne Nadeln aus, welche auf Ton neben Natronkalk im Vakuum getrocknet werden. An freier Luft tritt allmählich Zersetzung ein.

0,1078 g Subst. verbrauchten 2,67 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{22}H_{23}ON, HClO_4$ Ber. Cl 8,49 Gef. Cl 8,79.

Diperchlorat. Das Diperchlorat krystallisiert beim Erkalten einer unter schwachem Erwärmen hergestellten Lösung von 0,15 g Aminoketon in 15 Tropfen 70-proc. wäßriger Überchlorsäure als braunes Salz aus, welches von neuem in etwas Überchlorsäure unter schwachem Erwärmen gelöst wird. Beim Stehen der Lösung im Exsiccator scheiden sich derbe, rotbraune Krystalle aus, die an der Luft ziemlich beständig sind; sie werden neben Natronkalk getrocknet. Mit Wasser bildet sich das freie Amin zurück. Nach der Analyse liegt ein Gemisch oder auch eine Verbindung von Mono- und Diperchlorat vor.

0,1146 g Subst. verbrauchten 3,26 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$. — 0,0978 g Subst. verbrauchten 2,75 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{22}H_{23}ON, 2HClO_4$ Ber. Cl 13,69 Gef. Cl 10,10, 10,02.

Digitized by Google

16. p-Dimethylaminobenzal-anisal-cyclohexanon (12)(B.).

Man gibt zu einer warmen Lösung von 0,3 g p-Dimethylaminobenzalcyclohexanon und 0,2 g Anisaldehyd in 2 ccm Alkohol 20 Tropfen einer 10-proc. Natriumäthylatlösung und erwärmt das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Krystallisation. Beim Erkalten Ausscheidung eines orangefarbenen Krystallbreis, der abgezogen und aus wäßrigem Alkohol (3 Tle. Alkohol, 1 Tl. Wasser) umkrystallisiert wird. Lange, tiefgelbe Nädelchen, die bei 177—178° schmelzen. Gut löslich in Benzol, Aceton und Alkohol, kaum löslich in Ligroin.

6,377 g Subst.: 0,235 ccm N (16°, 748 mm).

$C_{23}H_{25}O_2N$ Ber. N 4,07 Gef. N 4,28.

Monoperchlorat. Man versetzt die Lösung des Aminoketons in wenig absolutem Alkohol bis zur Grünfärbung mit 70-proc. wäßriger Überchlorsäure. Es krystallisieren dann allmählich kleine, tiefgrün gefärbte Nädelchen aus, die mit Äther gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Beim längeren Liegen an der Luft (auch mit Wasser) zersetzt sich das Salz. Mit wäßrigem Ammoniak entsteht unverändertes Aminoketon vom Schmelzp. 176—178°.

0,1216 g Subst. verbrauchten 2,75 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{23}H_{25}O_2N, HClO_4$ Ber. Cl 7,92 Gef. Cl 8,02.

Diperchlorat. Gibt man zur Lösung von 0,15 g Aminoketon in 15 Tropfen wäßriger 70-proc. Überchlorsäure 3 Tropfen Wasser, so erhält man ein dunkelbraunes Pulver, aus dessen Lösung in wenig Überchlorsäure sich im Exsiccator allmählich dunkelblutrote Krystalle ausscheiden, die einen tiefstahlblauen Oberflächenglanz haben. An der Luft zerfließen die Krystalle.

0,1105 g Subst. verbrauchten 4,05 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{23}H_{25}O_2N, 2HClO_4$ Ber. Cl 12,94 Gef. Cl 13,0.

17. Di-m-aminobenzal-cyclohexanon. (B.)

Diacetylderivat. Man gibt zur Lösung von 1,5 g Cyclohexanon und 5,0 g m-Acetylaminobenzaldehyd in 10 ccm Alkohol 3,5 ccm 10-proc. wäßriger Natronlauge und erwärmt auf dem Wasserbad. Schon nach kurzer Zeit bilden sich gelbe Krystalle, die nach dem Erkalten der Flüssigkeit abgesaugt, gut mit Alkohol gewaschen, auf Ton getrocknet und aus Eisessig umkrystallisiert werden. Kleine, lanzettförmige Nadeln von hellgelber Farbe. Schmelzp. 249°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter löslich in Eisessig. Ausbeute an Rohprodukt 4,9 g.

0,1904 g Subst.: 11,8 ccm N (19°, 747 mm). — 0,1534 g Subst.: 9,6 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{24}H_{22}O_3N_2$ Ber. N 7,22 Gef. N 7,12, 7,31.

Digitized by Google

Die glatte Verseifung des Acetylderivats zum freien Amin ließ sich nicht durchführen. Das freie Amin wurde daher durch Reduktion des entsprechenden Nitrokörpers dargestellt.

Freies Amin. Man leitet in ein Gemisch von 20 ccm Eisessig und 10 g Zinnchlorür so lange trockenen Chlorwasserstoff ein, bis das Zinnchlorür in Lösung gegangen ist, fügt dann 0,5 g des Di-m-nitrobenzal-cyclohexanons hinzu, schüttelt gut um und überläßt die Lösung einige Stunden sich selbst. Man verdünnt dann mit Wasser und fällt das freie Amin durch Zusatz von verdünnter Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion aus. Ausbeute an rohem, auf Ton getrocknetem Amin 0,4 g. Um reines Amin zu erhalten, führt man das Rohprodukt, welches (namentlich in Lösung) sehr empfindlich gegen Luftsauerstoff ist, zunächst in das salzsaure Salz über und zersetzt dieses mit wäßrigem Ammoniak. Aus Benzol umkristallisiert: Hellgelbe Blättchen vom Schmelzp. 145°.

4,785 mg Subst.: 0,387 ccm N (21°, 767 mm).

$C_{20}H_{20}ON_2$ Ber. N 9,22 Gef. N 9,48.

Salzsaures Salz. Man leitet in die Lösung des rohen Amins in wenig Alkohol trockenen Chlorwasserstoff ein, bis sich die Farbe aufgehellt hat. Nach kurzer Zeit krystallisiert das Salz in hellgelben Nädelchen aus, die auf Ton neben Natronkalk getrocknet werden. Das Salz ist an der Luft beständig.

0,1146 g Subst. verbrauchten 5,97 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{20}H_{20}ON_2, 2HCl$ Ber. Cl 18,81 Gef. Cl 18,47.

18. Di-p-aminobenzal-cyclohexanon. (B.)

Diacetylverbindung. Man erwärmt eine Lösung von 0,3 g Cyclohexanon und 1,0 g p-Acetylaminobenzaldehyd in 4 ccm Alkohol, nach Zusatz von 20 Tropfen 10-proc. wäßriger Natronlauge, bis zur beginnenden Krystallisation auf dem Wasserbad und läßt erkalten. Es bildet sich ein brauner Krystallbrei, der abgesaugt, gut mit Alkohol gewaschen und getrocknet wird. Ausbeute 0,9 g. Aus Eisessig unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert: Kleine Nädelchen von dunkelgelber Farbe, die bei 296—297° schmelzen. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht löslich in Eisessig.

0,1048 g Subst.: 6,7 ccm N (19°, 747 mm).

$C_{24}H_{24}O_2N$ Ber. N 7,22 Gef. N 7,35.

Eine glatte Verseifung der Acetylverbindung zum freien Amin gelang nicht; letzteres wurde daher durch Reduktion des entsprechenden Nitrokörpers dargestellt.

Freies Amin. Man gibt zu einer Lösung von 15 g Zinnchlorür in 30 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig

Digitized by Google

eine Lösung von 0,8 g Di-p-nitrobenzal-cyclohexanon in 30 ccm Eisessig. Nach mehrstündigem Stehen filtriert man den krystallinischen, braunen Niederschlag ab, bringt ihn durch Zusatz von Wasser in Lösung und fällt das freie Amin durch überschüssige, verdünnte Natronlauge aus. Ausbeute an rohem Amin 0,6 g.

Zur Reinigung führt man das rohe Amin zunächst in das salzsaure Salz über (vgl. weiter unten) und setzt dieses mit wäßrigem Ammoniak um. Aus wenig heißem Alkohol umkrystallisiert: Braune, prismatische Krystalle vom Schmelzp. 240—242°.

5,823 mg Subst.: 0,460 ccm N (20°, 767 mm).

$C_{30}H_{20}ON_2$ Ber. N 9,22 Gef. N 9,29.

Salzsaures Salz. Lösen des rohen Amins in wenig Alkohol und Einleiten von Chlorwasserstoff. Hellgelbe Blättchen, die an der Luft beständig sind.

0,1038 g Subst. verbrauchten 5,49 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$.

$C_{30}H_{20}ON_2, 2HCl$ Ber. Cl 18,81 Gef. Cl 18,75.

19. p,p'-Tetramethyldiaminodibenzal-cyclohexanon. (13) (B.)

Man gibt zur Lösung von 1,0 g Cyclohexanon und 3,0 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 5 ccm absolutem Alkohol 50 Tropfen einer 10-proc. Natriumäthylatlösung und erwärmt das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Krystallisation. Dann läßt man erkalten, saugt den orangeroten Krystallbrei ab, trocknet ihn auf Ton und krystallisiert ihn aus Benzol um. Lange, stark lichtbrechende, dünne Nadeln von orangegelber Farbe. Schmelzp. 248—249°. Sehr wenig löslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, Aceton, Ligroin und Benzol. Ausbeute an Rohprodukt 1,5 g.

6,082 mg Subst.: 0,421 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{34}H_{38}ON_2$ Ber. N 7,78 Gef. N 8,03.

Diperchlorat. 0,1 g Aminoketon werden mit 5 ccm Eisessig, 5 Tropfen 70-proc. wäßriger Überchlorsäure und 5 Tropfen Wasser versetzt; dann wird das Gemisch vorsichtig bis zur Lösung erwärmt. Beim Erkalten der Lösung krystallisiert das Diperchlorat in schönen, hellgelben Blättchen aus, die an der Luft längere Zeit beständig sind, sich aber mit Wasser schnell zersetzen. Trocknen neben Natronkalk auf Ton.

0,1444 g Subst. verbrauchten 5,18 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{34}H_{38}ON_2, 2HClO_4$ Ber. Cl 12,64 Gef. Cl 12,72.

Digitized by Google

Triperchlorat. Man läßt die rotbraune Lösung von 0,2 g Aminoketon in 10 Tropfen 70-proc. wäßriger Überchlorsäure im Exsiccator krystallisieren, saugt die gelben Krystalle ab, löst sie wieder in 6 Tropfen Überchlorsäure und stellt die Lösung in einen Exsiccator. Es scheiden sich hellgelbe Krystalle ab, die sich auf Ton im Vakuum allmählich ungleichmäßig braun färben. Der Chlorgehalt wird daher etwas tief gefunden.

0,1290 g Subst. verbrauchten 5,65 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$. — 0,1315 g Subst. verbrauchten 5,49 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

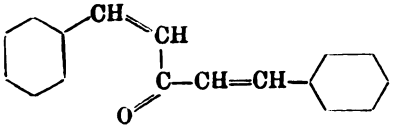
$C_{24}H_{23}ON_3, 3HClO_4$ Ber. Cl 16,08 Gef. Cl 15,53, 14,80.

Mit wäßrigem Ammoniak gaben die beiden Perchlorate das unveränderte Amin zurück.

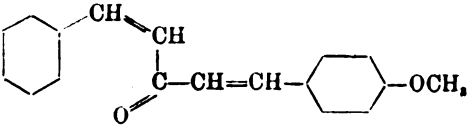
Halochrome Verbindungen von Iminen;

von *P. Pfeiffer, H. Rheinboldt* und *J. Wolf* †.

Wir wissen durch die Arbeiten von Reddelien[1]), Ismailski[2]) und Kehrmann[3]), daß die aromatischen Imine, ähnlich wie die aromatischen Ketone, mit Säuren charakteristische Halochromieerscheinungen geben. Uns interessierte darüber hinaus die Frage, inwieweit die Halochromieerscheinungen der Ketone und Imine einander parallel gehen. Wir haben daher die Säure- und Salzverbindungen der drei ungesättigten aromatischen Ketone:



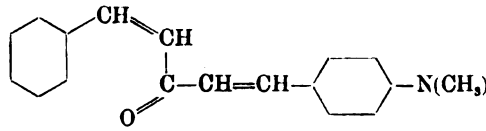
Dibenzalaceton, hellgelb



Anisalbenzalaceton, hellgelb

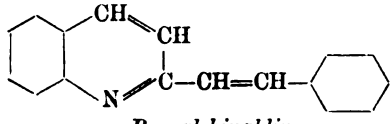
[1]) B. **47**, 1355 (1914).
[2]) C. **1916**, II, 251; **1923**, III, 1356.
[3]) B. **56**, 2398 (1923).

Digitized by Google

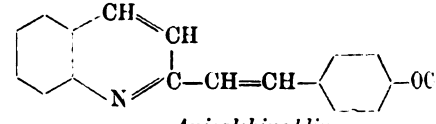


Dimethylaminobenzal-benzalaceton,
braungelb [1])

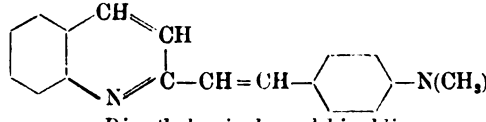
mit denen entsprechender Verbindungen der drei Chinaldinbasen:



Benzalchinaldin,
farblos



Anisalchinaldin,
farblos



Dimethylaminobenzalchinaldin,
hellgelb

verglichen. Es stellten sich recht enge Beziehungen heraus, zunächst im Verhalten gegen *Säuren.*

Ebenso wie Dibenzalaceton und Anisalbenzalaceton addieren auch Benzalchinaldin und Anisalchinaldin je 1 Mol. Überchlorsäure, wobei farbige Salze entstehen, von denen die methoxylhaltigen jedesmal tieferfarbig wie die methoxylfreien sind:

Dibenzalaceton, $1\,HClO_4$, orangefarbene Prismen,
Benzalchinaldin, $1\,HClO_4$, gelbe Nädelchen,
Anisalbenzalaceton, $1\,HClO_4$, violette Nadeln,
Anisalchinaldin, $1\,HClO_4$, orangefarbene Nadeln.

Diesen Perchloraten schließen sich in der Chinaldinreihe noch Hydrochloride, cadmiumchlorwasserstoffsaure Salze und Oxalate an (die letzteren gehören zu den sauren Salzen):

Benzalchinaldin { $1\,HCl$ hellgelb, $^1/_2\,H_2CdCl_4$ schwefelgelb, $1\,H_2C_2O_4$ citronengelb;
Anisalchinaldin { $1\,HCl$ orangegelb $^1/_3\,H_2CdCl_3$ orangegelb, $1\,H_2C_2O_4$ orangegelb.

Wesentlich für die Parallele zwischen den Halochromieerscheinungen der Ketone und Imine ist ferner die Tatsache,

[1]) Aus Benzol krystallisiert.

Digitized by Google

daß die Imine, ebenso wie die Ketone, auch *Metallsalze* zu halochromen Verbindungen addieren. Den Zinntetrachloridverbindungen des Dibenzalacetons und Anisalbenzalacetons entsprechen in der Chinaldinreihe die *Cadmiumchloridverbindungen*:

Benzalchinaldin, $2\,CdCl_2$ kanariengelb,
Anisalchinaldin, $2\,CdCl_2$ gelb.

Diese Cadmiumchloridverbindungen enthalten auf 1 Mol. Chinaldinbase 2 Mol. Cadmiumchlorid, so daß sich also Cadmiumchlorid in bimolekularer Form an den Iminstickstoff addiert.

Von besonderem Interesse mußte ein Vergleich des Dimethylaminobenzal-benzalacetons mit dem Dimethylaminobenzalchinaldin sein. Wie in der voranstehenden Abhandlung gezeigt wurde, gibt das Aminoketon ein grasgrünes Monoperchlorat, in welchem das Überchlorsäuremolekül an den Carbonylsauerstoff gebunden ist und ein braungelbes Diperchlorat, in welchem außer dem Carbonylsauerstoff auch noch der Aminstickstoff abgesättigt ist.

Das Verhalten des Dimethylaminobenzalchinaldins ist ganz analog. Auch von ihm leitet sich ein tieffarbiges, intensiv grün glänzendes Monoperchlorat und ein nur wenig gefärbtes hellgelbes Diperchlorat ab. Die Konstitution dieser Perchlorate wird ganz der Konstitution der Aminoketonsalze entsprechen; im Monoperchlorat wird also der Iminstickstoff und im Diperchlorat außerdem noch die Dimethylaminogruppe abgesättigt sein.

Außer den beiden Perchloraten des Dimethylaminobenzalchinaldins ließen sich noch die entsprechenden cadmiumchlorwasserstoffsauren Salze (Chlorocadmoate) darstellen. Wir kennen jetzt ein tieffarbiges Salz mit stark grünem Oberflächenglanz von der Formel $2C_{19}H_{18}N_2$, H_2CdCl_4 und ein fast farbloses, silbergrau glänzendes Salz: $1C_{19}H_{18}N_2$, H_2CdCl_4. Das Oxalat der Reihe ist violettschwarz gefärbt; es gehört zu den sauren Salzen und gleicht in der Zusammensetzung dem Kleesalz $KH_3(C_2O_4)_2$, $2H_2O$.

Daß sich das Dimethylaminobenzalchinaldin auch mit Metallsalzen, vor allem mit Cadmiumchlorid vereinigt, war zu erwarten. Wir konnten die fast schwarze Verbindung $C_{19}H_{18}N_2$, $2CdCl_2$ isolieren, die wiederum 2 Mol. $CdCl_2$ auf 1 Mol. Base enthält. Das Dimethylaminobenzal-benzalaceton gibt eine ent-

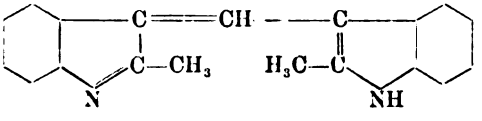
Digitized by Google

sprechend konstituierte, tiefschwarze Zinntetrachloridverbindung von der Formel $C_{19}H_{19}ON$, $SnCl_4$.

Die Analogie im Verhalten der Ketone der Dibenzalacetonreihe und der Imine der Benzalchinaldinreihe ist nach alledem eine recht weitgehende. Von beiden Verbindungsreihen leiten sich sowohl halochrome Säure- wie halochrome Metallsalzverbindungen ab und bei beiden Reihen wirkt die Methoxy- und vor allem die Dimethylaminogruppe stark farbvertiefend.

Es ist nicht daran zu zweifeln, daß die halochromen Verbindungen beider Reihen ganz gleichartig konstituiert sind; die Gruppierungen C=O und C=N sind streng vergleichbare halochrome Zentren.

Außer den Chinaldinbasen haben wir von cyclischen Iminen noch die von W. König[1]) so eingehend studierte Indolbase:



näher untersucht. Diese Base ist gelb gefärbt; sie gibt nach W. König mit Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Überchlorsäure usw. schöne, rotgefärbte einsäurige Salze, denen wir noch das rotbraun gefärbte zinkchlorwasserstoffsaure Salz $5C_{19}H_{17}N_2$, $5HCl$, $2ZnCl_2$ hinzufügen können.

Wir haben es hier mit typischen halochromen Verbindungen zu tun, in denen die Säuremoleküle an den Iminstickstoff gebunden sind; der Aminrest des zweiten Indolkerns wirkt als auxochrome Gruppe.

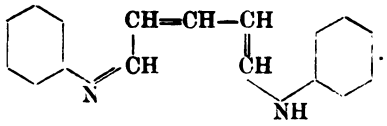
Wie von den Chinaldinbasen, so leitet sich auch von dem Indolkörper eine halochrome (braungefärbte) *Cadmiumchloridverbindung* ab; sie enthält auf 1 Mol. Base 2 Mol. Cadmiumchlorid, entspricht also der Formel $C_{19}H_{17}N_2$, $2CdCl_2$.

Denken wir uns nun in der Indolbase die beiden Methyle durch Wasserstoffatome ersetzt und die Pyrrolringe zwischen den Benzolkernen und den mit ihnen verknüpften Kohlenstoffatomen geöffnet, so kommen wir zu dem offenen Imin:

---

[1]) W. König, J. pr. (2) 84, 217 (1911). Vgl. auch Ellinger und Flamand, Ph. Ch. 71, 7 (1911).

Digitized by Google



Daß diese von Th. Zincke[1]) durch Aufspaltung des Pyridinrings erhaltene und ihrer Konstitution nach aufgeklärte Base viele Analogien zur Indolbase zeigt, hat schon W. König[2]) betont. Sie ist wie die Indolbase gelb gefärbt und geht wie diese mit Säuren in rot gefärbte, einsäurige Salze über, von denen wir die folgenden neu dargestellt haben:

Perchlorat, $C_{17}H_{16}N_2$, $HClO_4$ — tiefrote Tafeln,

Trichloracetat, $C_{17}H_{16}N_2$, $HO.CO.CCl_3$, CH_3OH — rote Nadeln mit blauem Oberflächenglanz,

Chlorzinkat, $5C_{17}H_{16}N_2$, $5HCl$, $2ZnCl_2$ — kantharidengrünglänzende Krystalle.

In diesen halochromen Salzen ist die Säure an den *Iminstickstoff* und nicht etwa an den Aminstickstoff gebunden, entsprechend der Konstitution der halochromen Salze unserer Chinaldin- und Indolbasen. Nur diese Annahme erklärt die tiefe Farbe der Salze; wir haben es dann mit normalen Halochromieerscheinungen zu tun. Würden sich die Säuremoleküle an den Aminrest anlagern, so würde ja die auxochrome Gruppe zerstört. Die Salze könnten dann höchstens eine gelbe Farbe besitzen, jedenfalls nicht tieferfarbig sein als das freie Amin.

Von Metallsalzen ließ sich wieder leicht das *Cadmiumchlorid* an das Imin addieren. Die Cadmiumchloridverbindung, die, wie alle von uns dargestellten $CdCl_2$-Verbindungen der Imine, 2 Mol. $CdCl_2$ auf 1 Mol. Base enthält, bildet ein rostbraunes Pulver.

Ebenso wie die Anilino-anilbase gibt nach Zincke[3]) auch die Base

$$(O_2N)_2C_6H_3N{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}NHC_6H_5,$$

in der nur noch ein einziger aromatischer Rest vorhanden ist, mit Säuren rotgefärbte Salze. Wir haben zur Ergänzung das gelbrote Perchlorat der Reihe: $C_{13}H_{10}O_4N_4$, $HClO_4$ dargestellt.

---

[1]) **A. 333**, 318 (1904).
[2]) **A. 341**, 365 (1905).
[3]) a. a. O.

Digitized by Google

Die beiden Zinckeschen Anile wurden von uns deshalb untersucht, weil sich die starken Farbvertiefungen, die sie bei der Addition von Säuren und Metallsalzen zeigen, nicht auf chinoide Umlagerungen zurückführen lassen, da solche hier kaum möglich sind. Diese Verbindungen zeigen daher besonders schön, daß die Halochromieerscheinungen als besondere Wirkungen einfacher Additionsvorgänge erklärt werden müssen und mit Umlagerungen irgendwelcher Art im Prinzip nichts zu tun haben.

In den Zinckeschen Anilen sind die Aminreste NHC_6H_5 und NHC_2H_5 als typische auxochrome Gruppen aufzufassen. Wir nehmen nun gewöhnlich an, daß solche auxochrome Gruppen dann und nur dann besonders wirksam sind, wenn sie sich in *Benzolkernen*, in o- und p-Stellung zum Chromophor befinden. In den Zinckeschen Verbindungen stehen sie aber am Ende einer offenen ungesättigten Kette, deren anderes Ende vom Iminrest eingenommen wird. Wir dürfen daher den Schluß ziehen, daß die Amingruppen, ebenso die Hydroxylgruppen, immer dann ihre farbvertiefende Wirkung entfalten können, wenn sie von einer chromophoren Gruppe durch eine fortlaufende (nicht unterbrochene) Kette von Äthylenlücken getrennt sind; ob diese Äthylenlücken offenen Ketten angehören oder aber Teile von Benzolringen sind, ist dabei gleichgültig.

Versuchsteil.

a) *Verbindungen des Benzalchinaldins.*

Benzalchinaldin wurde durch zweistündiges Erhitzen gleichmolekularer Mengen von Chinaldin und Benzaldehyd mit etwas Chlorzink auf 150° dargestellt.[1]) Reinigung über das Chlorhydrat. Farblose Krystalle vom Schmelzp. 96°).

1. *Salzsaures Salz.* Lösen der Base in heißer konz. Salzsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist. Hellgelbe Krystalle vom Schmelzp. 112—113°.

0,1511 g Subst.: 0,0800 g AgCl.

$C_{17}H_{13}N$, HCl Ber. Cl 13,26 Gef. Cl 13,10.

2. *Perchlorat.* Man schlämmt 0,2 g Base in wenig Wasser auf und gibt bis zur stark sauren Reaktion 70-proc., wäßrige Überchlorsäure hinzu.

[1]) Wallach u. Wüsten, B. 16, 2008 (1883). Jacobsen u. Reimer, B. 16, 1086, 2606 (1883).

Digitized by Google

Es bildet sich ein hellgelbes Salz, welches man durch Zugabe von möglichst wenig siedendem Eisessig in Lösung bringt. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich feine, gelbe Nädelchen aus, die abgesaugt und auf Ton neben Chlorcalcium und Natronkalk getrocknet werden.

0,0830 g Subst.: 0,0370 g AgCl.

$C_{17}H_{13}N$, $HClO_4$ Ber. Cl 10,70 Gef. Cl 11,02.

8. *Oxalat.* Man löst 0,2 g Base und 1 g Oxalsäure unter Erwärmen in möglichst wenig Wasser. Beim Erkalten krystallisiert das Oxalat in citronengelben Nädelchen aus, die vor der Analyse neben P_2O_5 getrocknet werden. Schmelzp. 176—177° unter Zersetzung.

Analyse. Die Substanz wurde unter Zugabe von etwas HCl in heißem Wasser gelöst; dann wurde aus der abgekühlten Lösung die Base mit NH_3 ausgefällt; das Filtrat der Base wurde mit Essigsäure angesäuert und dann die Oxalsäure auf die übliche Weise bestimmt.

Probe I (6 Tage lang neben P_2O_5 getrocknet).

0,1165 g Subst.: 0,0193 g CaO.

Probe II (13 Tage lang neben P_2O_5 getrocknet).

0,0536 g Subst.: 0,0090 g CaO.

$C_{17}H_{13}N$, $H_2C_2O_4$, H_2O Ber. C_2O_4 25,94 Gef. C_2O_4 I 26,00 II 26,35.

4. *Cadmiumchloridverbindung.* Gibt man zu einer Lösung von 0,25 g der Base in 5 ccm Eisessig eine Lösung von 0,20 g Cadmiumchlorid in wenig Wasser (Molekularverhältnis 1 : 1) und schüttelt gut um, so bildet sich in der hellgelben Flüssigkeit sofort ein kanariengelber Niederschlag, der nach einstündigem Stehen abgesaugt, auf Ton abgepreßt und neben Chlorcalcium getrocknet wird.

0,0723 g Subst.: 0,0679 g AgCl (Bestimmung nach Carius). — 0,0824 g Subst.: (beim Abrauchen mit Schwefelsäure unter HNO_3-Zusatz) 0,0576 g $CdSO_4$.

$C_{17}H_{13}N$, $2CdCl_2$ Ber. Cd 37,61 Cl 23,73
Gef. „ 37,69 „ 23,23.

Cd : Cl = 1 : 1,95.

5. *Cadmiumchlorwasserstoffsaures Salz.* Man befeuchtet 0,25 g Base mit konz. Salzsäure, gibt 0,55 g Cadmiumchlorid, gelöst in wenig Wasser, hinzu und kocht solange mit der gerade ausreichenden Menge verdünnter Salzsäure, bis eine klare Lösung entstanden ist. Beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisiert das Doppelsalz in schwefelgelben Nädelchen aus, die neben Natronkalk getrocknet werden.

0,0899 g Subst.: 0,0718 g AgCl. — 0,1004 g Subst.: 0,0293 g $CdSO_4$.

$2C_{17}H_{13}N$, H_2CdCl_4 Ber. Cd 15,64 Cl 19,74
Gef. „ 15,73 „ 19,75.

Cd : Cl = 1 : 3,98.

Digitized by Google

b) *Verbindungen des Anisalchinaldins.*

Über die Darstellung des Anisalchinaldins durch Reduktion des o-Nitro-p-methoxy-dibenzalacetons siehe eine Mitteilung von P. Pfeiffer[1]); dort finden sich auch Angaben über das salzsaure Salz und das Perchlorat der Base.

1. *Oxalat.* Man erhitzt 0,26 g Base und 0,50 g Oxalsäure (Molekularverhältnis 1 : 4) mit soviel Wasser, daß Lösung eintritt. Aus der gelben Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten orangegelbe, mikroskopisch feine Nädelchen des Oxalats aus. Das Salz schmilzt bei 205° unter Zersetzung; es enthält etwa $1^1/_2$ Moleküle H_2O und wird vor der Analyse bei 100° getrocknet.

0,1150 g getr. Subst.: 3,95 ccm N (20°, 753 mm).

$C_{18}H_{15}ON$, $H_2C_2O_4$ Ber. N 3,98 Gef. N 3,96.

2. *Cadmiumchloridverbindung.* Gibt man zu einer Lösung von 0,3 g Base in 5 ccm Eisessig eine Lösung von 0,2 g Cadmiumchlorid in wenig Wasser und schüttelt gut um, so setzt sich sofort eine gelbe, flockige Fällung ab, die nach einstündigem Stehen abgesaugt und auf Ton neben Chlorcalcium getrocknet wird. Die Farbe der Verbindung gleicht der des Cadmiumsulfids.

Analyse. (Ausführung siehe unter a, 4.)

0,1073 g Subst.: 0,0975 g AgCl. — 0,0441 g Subst.: 0,0286 g $CdSO_4$.

$C_{18}H_{15}ON$, $2CdCl_2$ Ber. Cd 35,81 Cl 22,59
Gef. „ 34,97 „ 22,48.

Cd : Cl = 1 : 2,04.

3. *Cadmiumchlorwasserstoffsaures Salz.* Man gibt zu 0,3 g Base eine konz. wäßrige Lösung von 0,6 g Cadmiumchlorid (Molekularverhältnis 1 : 3) und dann soviel wäßrige Salzsäure, daß beim Aufsieden eine klare, wäßrige Lösung entsteht. Beim Erkalten krystallisiert das Doppelsalz in schönen, orangegelben, glänzenden Krystallen aus, die neben Natronkalk getrocknet werden.

Probe I. 0,1070 g Subst.: 0,0223 g $CdSO_4$. — 0,1031 g Subst.: 0,0749 g AgCl.

Probe II. 0,1051 g Subst.: 0,0214 g $CdSO_4$. — 0,1003 g Subst.: 0,0710 g AgCl.

$3C_{18}H_{15}ON$, H_3CdCl_5 I II

Ber. Cd 10,46 Gef. Cd 11,24 10,98
„ Cl 16,50 „ Cl 17,97 17,51.

I. Cd : Cl = 1 : 5,06; II. Cd : Cl = 1 : 5,06.

---

[1]) J. pr., im Druck. Siehe ferner O. Bialon, B. 35, 2786 (1902).

Digitized by Google

c) *Verbindungen des Dimethylaminobenzalchinaldins.*

Die Darstellung des Dimethylaminobenzalchinaldins erfolgt nach der Vorschrift von Noelting[1]) durch Kondensation von Chinaldin mit p-Dimethylaminobenzaldehyd unter Zusatz von etwas Salzsäure. Aus Alkohol umkrystallisiert: hellgelbe Blättchen vom Schmelzp. 179°. Die Benzollösung der Base fluoresziert grünlich-gelb.

1. *Salzsaures Salz (Dihydrochlorid).* Man leitet in die benzolische Lösung der Base trockenen Chlorwasserstoff ein; es bildet sich zunächst ein violettroter Niederschlag, der bei längerem Einleiten von Chlorwasserstoff einheitlich hellgelb wird. Wird der abgesaugte Niederschlag neben einem Schälchen mit konz. Salzsäure im Chlorcalciumexsiccator aufbewahrt und dann vor der Analyse kurze Zeit an der Luft stehen gelassen, so ist der Chlorgehalt des Dihydrochlorids etwas zu hoch. Trocknet man das Chlorid im evakuierten Exsiccator neben Kaliumcarbonat, so sinkt das Chlorgehalt unter den theoretischen Wert, wobei allmählich Rotfärbung eintritt.

Probe I (neben Salzsäure aufbewahrt).

0,0570 g Subst.: 0,0538 g AgCl. — 0,1071 g Subst.: 0,0989 g AgCl.

$C_{19}H_{18}N_2$, 2 HCl Ber. Cl 20,44 Gef. Cl 23,35 22,84.

Probe II (10 Tage lang neben K_2CO_3 aufbewahrt).

0,0820 g Subst.: 0,0639 g AgCl.

$C_{19}H_{18}N_2$, 2 HCl Ber. Cl 20,44 Gef. Cl 19,28.

2. *Diperchlorat.* Man übergießt die Base mit 70-proc. wäßriger Überchlorsäure; es bildet sich ein hellgelbes Salz, welches sich beim Erwärmen mit hellgelber Farbe auflöst. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich hellgelbe Krystalle aus, die beim Trocknen auf Ton über Natronkalk längere Zeit unverändert bleiben. Beim Behandeln mit Wasser färben sich die Krystalle unter $HClO_4$-Abgabe violettrot.

0,1110 g Subst.: 0,0675 g AgCl.

$C_{19}H_{18}N_2$, 2 $HClO_4$ Ber. Cl 14,93 Gef. Cl 15,04.

3. *Monoperchlorat.* Erwärmt man das gelbe Diperchlorat mit wäßrigem Eisessig, so löst es sich mit violetter Farbe auf. Beim ganz langsamen Erkalten der Lösung scheiden sich dunkelfarbige Krystalle mit stark grünem Oberflächenglanz aus, die auf Ton neben Natronkalk getrocknet werden.

0,1001 g Subst.: 0,0390 g AgCl.

$C_{19}H_{18}N_2$, $HClO_4$ Ber. Cl 9,47 Gef. Cl 9,64.

4. *Oxalat.* Das Gemisch von 0,25 g der Base und 0,5 g Oxalsäure (Molekularverhältnis etwa 1 : 4) wird mit soviel Wasser erhitzt, daß sich

[1]) Noelting u. Witte, B. 39, 2750 (1906).

Digitized by Google

eine klare Lösung bildet. Beim Einengen der tiefvioletten Flüssigkeit auf dem Wasserbad scheidet sich ein violettschwarzes Pulver ab, das etwa 3 Tage lang über P_2O_5 im Vakuumexsiccator getrocknet wird. Der Schmelzpunkt des Oxalats liegt bei etwa 108—110°. Durch wäßriges Ammoniak wird die freie Base als orangegelbes Pulver vom Schmelzp. 175° zurückgebildet.

Oxalsäurebestimmung. (Methode siehe unter a, 3.)

0,1057 g Subst.: 0,0264 g CaO.

$C_{19}H_{18}N_2$, $2H_2C_2O_4$ Ber. C_2O_4 38,75 Gef. C_2O_4 39,20.

5. *Verbindung mit Cadmiumchlorid.* Man gibt zu einer Lösung von 0,6 g der Base in 10 ccm Eisessig eine Lösung von 0,4 g Cadmiumchlorid in wenig Wasser (Molekularverhältnis 1 : 1). Der entstandene Niederschlag wird sofort abgesaugt, auf Ton abgepreßt und neben Natronkalk getrocknet. Die Verbindung bildet zunächst eine gelartige Masse, die eintrocknet und dann vom Ton in dünnen, fast schwarzen Blättchen mit kantharidengrünem Oberflächenglanz abspringt. Ausbeute 0,5 g.

0,0982 g Subst.: 0,0632 g $CdSO_4$. — 0,1088 g Subst.: 0,0973 g AgCl.

$C_{19}H_{18}N_2$, $2CdCl_2$ Ber. Cd 35,08 Cl 22,13
Gef. „ 34,70 „ 22,12.

Cd : Cl = 1 : 2,03.

6. *Silbergraues, cadmiumchlorwasserstoffsaures Salz.* Man löst 0,1 g Base in konz. Salzsäure, verdünnt mit Wasser, bis eine dunkelrote Lösung entstanden ist und gibt eine wäßrige Lösung von 0,9 g Cadmiumchlorid hinzu. Es entsteht zunächst ein violetter Niederschlag, der sich beim Kochen wieder auflöst. Beim Erkalten scheiden sich fast farblose, silbergrau glänzende Blättchen bis flache Nadeln ab, die über Natronkalk getrocknet werden. Konz. Schwefelsäure löst das Salz unter HCl-Entwicklung mit gelber Farbe.

0,0952 g Subst.: 0,1000 g AgCl. — 0,0670 g Subst.: 0,0700 g AgCl. — 0,1270 g Subst.: 0,0500 g $CdSO_4$. — 0,1001 g Subst.: 0,0391 g $CdSO_4$.

$C_{19}H_{18}N_2$, H_2CdCl_4			I	II
Ber. Cd 21,19	Gef. Cd	21,22	21,06
„ Cl 26,74	„ Cl	25,98	25,85.

Cd : Cl = 1 : 3,90.

7. *Tieffarbiges, cadmiumchlorwasserstoffsaures Salz.* Man verdünnt eine Lösung von 0,5 g der Base in konz. Salzsäure mit Wasser bis zur *Violettfärbung*, gibt 0,45 g Cadmiumchlorid (gelöst in Wasser) hinzu und kocht auf, bis eine klare Lösung entstanden ist. Beim Erkalten scheiden sich schöne, dunkelfarbige Blättchen mit stark grünem Oberflächenglanz aus. Sie werden neben Natronkalk getrocknet. Konz. Schwefelsäure löst unter HCl-Entwicklung mit gelber Farbe.

0,1500 g Subst.: 0,1040 g AgCl. — 0,1153 g Subst.: 0,0809 g AgCl. — 0,1042 g Subst.: 0,0252 g $CdSO_4$. — 0,1050 g Subst.: 0,0250 g $CdSO_4$.

Digitized by Google

$2C_{19}H_{18}N_2$, H_2CdCl_4					I	II
	Ber.	Cd	13,97	Gef.	Cd 13,04	12,84
	„	Cl	17,63	„	Cl 17,15	17,36.

Cd : Cl = 1 : 4,2.

d) *Verbindungen der α-Methylindyl-α-methylindolidenmethanbase* $C_{19}H_{17}N_3$.

Darstellung nach W. König[1]) durch Kondensation von α-Methylindol mit Orthoameisensäureester (Kondensationsmittel konz. Schwefelsäure). Die freie Base bildet ein gelbes Pulver, das mit Säuren sofort in rote Salze übergeht; Schmelzp. 231 bis 235°.

1. *Cadmiumchloridverbindung.* Eine Lösung von 0,54 g der Base in 5 ccm Eisessig gibt mit einer Lösung von 0,32 g Cadmiumchlorid in 1 ccm Wasser (Molekularverhältnis 1 : 1) sofort einen braunen Niederschlag, der nach 2 Stunden abgesaugt, mit Eisessig nachgespült und auf Ton abgepreßt wird. Ausbeute an hellrostbraunem Pulver 0,4 g.

0,1180 g Subst.: 0,0750 g $CdSO_4$. — 0,1192 g Subst.: 0,1167 g AgCl.

$C_{19}H_{17}N_3$, $2CdCl_2$	Ber.	Cd 35,13	Cl 22,18
	Gef.	„ 34,27	„ 24,22.

Cd : Cl = 1 : 2,24.

2. *Zinkchlorwasserstoffsaures Salz.* Gibt man eine Lösung von 0,27 g Base in 5 ccm Eisessig zu einer Lösung von 0,14 g Zinkchlorid in 5 ccm Eisessig (Molekularverhältnis 1 : 1), so fällt sofort ein brauner Niederschlag aus, der sich zusammenballt. Im Verlauf mehrerer Tage verwandelt er sich in derbe Krystalle mit prachtvoll blauem Oberflächenglanz, die beim Zerreiben ein rotbraunes Pulver geben. Ausbeute 0,23 g.

0,1235 g Subst.: 0,0111 g ZnO. — 0,0783 g Subst.: 0,0536 g AgCl.

$5C_{19}H_{17}N_3$, 5 HCl, $2ZnCl_2$	Ber.	Zn 7,18	Cl 17,53
	Gef.	„ 7,27	„ 16,93.

e) *Verbindungen der Anilinoanilbase* $C_{17}H_{16}N_2$.

Darstellung der Base nach Zincke[2]); sie ist in reinem Zustande gelb gefärbt.

1. *Monoperchlorat.* Man verreibt die Base mit verdünnter, wäßriger Überchlorsäure und löst das entstandene rote Salz in warmem Methylalkohol. Aus der Lösung scheiden sich allmählich rote Nadeln, dann tiefrote Tafeln mit prächtig stahlblauem Oberflächenglanz ab. Allmählich verschwinden die Nadeln wieder und es sind nur noch Tafeln in der Flüssigkeit vorhanden. Als das rote Salz aus Methylalkohol unter Zusatz von etwas Überchlorsäure umkrystallisiert wurde, entstanden direkt die tiefroten Tafeln; diese wurden analysiert.

---

[1]) J. pr. [2] 84, 217 (1911). [2]) A. 333, 318 (1904).

Digitized by Google

0,1035 g Subst.: 0,0434 g AgCl.

$C_{17}H_{16}N_2$, $HClO_4$ Ber. Cl 10,49 Gef. Cl 10,38.

2. *Trichloracetat.* Man verreibt die Base mit verdünnter, wäßriger Trichloressigsäure. Es entsteht ein rotes Salz, das man aus Methylalkohol unter Zusatz von etwas Trichloressigsäure umkrystallisiert. Rote Nadeln mit blauem Oberflächenglanz. Es wurden zwei Proben verschiedener Darstellung analysiert.

I. Probe. 0,1325 g Subst.: 0,1290 g AgCl.

II. Probe. 0,1435 g Subst.: 0,1433 g AgCl.

$C_{17}H_{16}N_2$, $CCl_3.COOH$, CH_3OH Ber. Cl 24,5 Gef. Cl I 24,08 II 24,70.

3. *Zinkchlorwasserstoffsaures Salz.* Eine Lösung von 0,48 g der Base in 20 ccm Eisessig gibt mit einer Lösung von 0,28 g Zinkchlorid in 10 ccm Eisessig, der 2 Tropfen Wasser zugefügt sind, beim guten Umschütteln sofort einen flockigen, rotbraunen Niederschlag. Nach einigen Tagen, nachdem noch 10 ccm Eisessig zugefügt sind, ist der Niederschlag verschwunden und durch kantharidengrün glänzende Kryställchen ersetzt, die beim Zerreiben ein rostbraunes Pulver geben. Ausbeute 0,45 g.

0,1885 g Subst.: 0,1460 g AgCl (nach Carius). — 0,1016 g Subst.: 0,0097 g ZnO (Abrauchen der Substanz im Platintiegel mit H_2SO_4, Lösen des Rückstandes in Wasser und Fällen des Zinks mit Na_2CO_3).

$5\,C_{17}H_{16}N_2$, $5\,HCl$, $2\,ZnCl_2$ Ber. Zn 7,71 Cl 18,81
Gef. „ 7,67 „ 19,16.

4. *Cadmiumchloridverbindung.* Man gibt zu einer Lösung von 0,6 g Base in ganz wenig Eisessig eine Lösung von 0,45 g Cadmiumchlorid in wenig Wasser (Molekularverhältnis etwa 1 : 1). Bildung eines rostbraunen Pulvers, das über Calciumchlorid getrocknet wird.

0,1025 g Subst.: 0,1005 g AgCl. — 0,0555 g Subst.: 0,0380 g $CdSO_4$.

$C_{17}H_{16}N_2$, $2\,CdCl_2$ Ber. Cd 36,56 Cl 23,07
Gef. „ 36,92 „ 24,26.

Cd : Cl = 1 : 2,08.

f) *Verbindung der Äthylamino-dinitroanilbase* $C_{13}H_{14}O_4N_4$.

Diese Base $(O_2N)_2C_6H_3.N{=}CH.CH{=}CH.CH{=}CH.NHC_2H_5$ wird nach Zincke[1]) durch Einwirkung von Äthylamin auf Dinitrophenylpyridiniumchlorid erhalten und in Form des zinnoberroten salzsauren Salzes isoliert. Die wäßrige Lösung des salzsauren Salzes gibt mit 70-proc., wäßriger Überchlorsäure das gelbrote Perchlorat der Reihe, das sich beim Liegen an der Luft allmählich dunkler färbt.

0,0159 g Subst.: 0,0055 g AgCl.

$C_{13}H_{14}O_4N_4$, $HClO_4$ Ber. Cl 9,08 Gef. Cl 8,56.

[1]) A. **341**, 365 (1905).

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem gärungschemischen und mykologischen Institut der Technischen Hochschule in Lemberg.]

Über die Oxydation des Amylodextrins;[1])

von *Victor Syniewski.*

[Eingelaufen am 18. November 1924.]

Die chemische Literatur weist mehrere Arbeiten über die Oxydation von Stärke auf. Die einschlägigen Versuche wurden jedoch bei derartigen Bedingungen ausgeführt, daß hierbei von Vermeidung einer Hydrolyse keine Rede sein konnte. So erhielt Habermann[2]) durch Einwirkung von Brom bei erhöhter Temperatur Gluconsäure, eine Substanz, die auch aus Glucose erhalten wird. Es ist also bei dieser Einwirkung des Broms neben der Oxydation auch eine vollständige Hydrolyse der Stärke erfolgt. Anders verlief die Oxydation der Stärke durch Kaliumpermanganat, wie sie Lintner[3]) ausführte, nachdem dasselbe Reagens 15 Jahre vorher Reichardt[4]) in Wien zu keinem Resultate geführt hatte. Lintner erhielt sauere Substanzen von Dextrincharakter; die Stärke wurde also bei dieser Reaktion nicht vollkommen zerlegt; daß sie jedoch wenigstens zum Teil eine Hydrolyse erlitt, unterlag keinem Zweifel (geändertes Drehungsvermögen, verschiedenes Jodfärbungsvermögen). Für die Lösung der Frage über die Konstitution der Stärke ergaben deshalb diese Versuche keine neuen Anhaltspunkte.

Ich unterwarf nun die Stärke der Oxydation mit Brom bei gewöhnlicher oder nicht über 40—50° reichender Temperatur, und auch das noch bei Gegenwart von Bariumcarbonat, um eine Hydrolyse hintanzuhalten.

Ein etwa 5-proc. Kartoffelstärkekleister wurde 12 Stunden lang im Autoklaven bei 125—138° erhitzt. Die so erhaltene Amylodextrinlösung wurde dann nach der Abkühlung filtriert, das Filtrat mit reinem Bariumcarbonat versetzt, dann langsam Brom bei Zimmertemperatur hinzugegeben und die Lösung geschüttelt. Anfangs verläuft die Absorption von Brom energisch und die CO_2-Entwicklung ist ziemlich lebhaft, nach einiger Zeit wird sie aber verlangsamt. Man ließ dann die Lösung mit überschüssigem Brom stehen und schüttelte von Zeit zu Zeit. Es wurde auch die Änderung und Abnahme des Jod-

[1]) Vorgelegt der Poln. Akad. d. Wissenschaften in Krakau.
[2]) A. 172, 11 (1874). [3]) Z. Ang. 1890, 546 (1890).
[4]) B. 8, 1020 (1875).

Digitized by Google

färbungsvermögens verfolgt, und als dieses schon verschwunden war, was nach einigen Tagen (manchmal aber auch erst nach Wochen) stattfand, betrachtete man die Oxydation als beendet.

Das überschüssige Brom wurde durch einen Luftstrom verjagt, die Lösung vom übriggebliebenen Bariumcarbonat durch Filtration getrennt und mit einem geringen Überschuß an Schwefelsäure versetzt. Nach dem Absetzen des Bariumsulfats wurde abgehebert, dann noch filtriert und die jetzt wasserklare, farblose Lösung in dünnem Strahle in 96-proc. Alkohol eingegossen. Der erhaltene Niederschlag wurde mehrmals mit ebenso starkem Alkohol dekantiert und auf einem Filter so lange mit Alkohol gewaschen, bis nur mehr Spuren von Säure im ablaufenden Alkohol zu bemerken waren. Der im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Niederschlag wurde von neuem zu 10 Proc. in Wasser gelöst und die Operation des Ausfällens und Auswaschens wiederholt. Man erhielt so das Rohprodukt, das jedoch schon sehr rein war. Die Ausbeute war, wenn man die unvermeidlichen mechanischen Verluste in Rechnung zog, quantitativ.

Aus diesem Rohprodukte wurde das Präparat, das für die weiteren Versuche dienen sollte, durch fraktionierte Fällung gewonnen. Es sei aber gleich erwähnt, daß sich keine Fraktion gewinnen ließ, die sich in irgendeinem Punkte von den übrigen, sowie vom Rohprodukt selbst wesentlich unterscheiden würde. Sie alle waren identisch.

Eine wäßrige Lösung des Rohproduktes wurde etwas erwärmt und mit Alkohol versetzt, bis die hierbei entstehende Trübung beim Mischen nicht mehr verschwand. Nach dem Abkühlen setzte sich ein farbloser Sirup ab. Die Lösung wurde von neuem, etwas höher erwärmt und weiter mit Alkohol bis zur stehenbleibenden Trübung versetzt und die jetzt abgesetzte Fraktion weiter verarbeitet. Sie wurde in Wasser gelöst, in Alkohol in dünnem Strahle eingegossen, der Niederschlag dekantiert, mit Alkohol gewaschen und schließlich im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die so erhaltene Substanz stellt ein feines, weißes, leichtes, beim Reiben sich elektrisierendes, aschefreies Pulver dar, das sich in kaltem Wasser sehr leicht und in allen Verhältnissen löst. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer.

Digitized by Google

Spez. Drehung. I. Konz. 9,3061 in 100 ccm H_2O; d = 1,0403; abgel. Winkel im 2 dm-Rohr = 37,0°; $[\alpha]_D^{20}$ = 191,09°.

Anderes Präp. II. Konz. 10,4082 in 100 ccm H_2O; d = 1,0467; abgel. Winkel im 2 dm-Rohr = 41,65°; $[\alpha]_D^{20}$ = 191,15°.

Fehlingsche Lösung wird schon bei Zimmertemperatur äußerst energisch reduziert. In 1-proc. Lösung ist das Reduktionsvermögen in der Wärme = 23,24 Proc. Maltose. Ebenso wird alkalische Silberlösung unter Abscheidung eines Silberspiegels reduziert. Die Substanz gibt mit α-Naphthol die Molisch'sche Farbreaktion; nur ist hier die Färbung nicht wie bei Stärke und den Zuckerarten violett, sondern rein carmoisinrot. Außerdem zeigt sie eine andere Farbreaktion, die weder die Stärke bzw. das Amylodextrin, noch irgendein anderes Dextrin zeigt: Wenn man ein wenig der konzentrierten wäßrigen Lösung mit einigen Krystallen von Hydroxylaminchlorhydrat versetzt und eine konzentrierte Lösung von Kaliumhydroxyd in einigem Überschuß hinzufügt, so erscheint beim gelinden Erwärmen eine schöne Rosafärbung. Eine nicht zu verdünnte Lösung der Substanz gibt mit wenig Eisenchlorid eine Rotfärbung, die beim Erwärmen intensiver wird.

In kalter Natronlauge löst sich die Säure mit gelber Farbe, welche beim Neutralisieren verschwindet. In dieser Beziehung verhält sie sich so wie Oxycellulose.

0,2023 u. 0,1880 g Subst.: 0,3170 u. 0,2943 g CO_2 sowie 0,0967 u. 0,0904 g H_2O.

Gef. C 42,73, 42,69 H 5,31, 5,34.

Charakteristisch verhält sich die Substanz gegen Phenylhydrazin:

3 g des Oxydationsproduktes in 30 ccm Wasser gelöst, wurden mit der Lösung von 3 g Phenylhydrazinchlorhydrat und 2 g Natriumacetat in 30 ccm Wasser zusammengebracht. Nach einer Minute entstand ein reichlicher, flockiger Niederschlag von etwa ziegelroter Farbe; unter dem Mikroskop betrachtet erwies er sich als amorph (bei etwas höherer Temperatur entstand der Niederschlag in flüssigen Tröpfchen, die bald zu traubigen u. dgl. Aggregaten erstarrten). Der Niederschlag wurde nach einigen Stunden einmal mit kaltem Wasser dekantiert, dann auf einem Filter mit kaltem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen (Vakuum über Schwefelsäure) stellt er ein zinnoberrotes, nach Zerreiben ein dunkel-orangerotes Pulver dar.

Rasch erhitzt schmilzt diese Substanz bei 153°, langsam erwärmt beginnt sie schon bei 142° zu schmelzen. In heißem Wasser ist sie leicht löslich, schwerer in kaltem. Wenig löst sie sich in Äthylalkohol, in Anilin,

Digitized by Google

sowie in einer Mischung von Anilin und Methylalkohol. In Benzol und Chloroform ist sie unlöslich. Aus keinem der erwähnten Lösungsmittel ließ sich diese Substanz krystallisiert erhalten.

0,1677 g Subst.: 0,3035 g CO_2, und 0,0892 g H_2O.
0,3568 g Subst.: 15,1 ccm N (14°, 741,5 mm).
Gef. C 49,35 H 5,91 N 4,98.

Ein anderes Präparat, zu dessen Darstellung Phenylhydrazin und Essigsäure benützt wurden, und das außer mit Wasser auch mit Alkohol gewaschen war, enthielt 5,07 Proc. Stickstoff.

Die Eigenschaften des Oxydationsproduktes des Amylodextrins, sowie sein Verhalten Fehlingscher Lösung und Phenylhydrazin gegenüber lassen im ersten Augenblick schließen, daß wir es hier mit einer Aldehyd- oder vielleicht mit einer Ketonsäure zu tun haben; weitere Versuche belehren uns aber, daß diese Substanz eine reine Säure ist und daß das Reduktionsvermögen und die Phenylhydrazinverbindung anders als durch einen Aldehyd- bzw. Ketoncharakter zu deuten sind. Belehrung bringt uns in dieser Hinsicht die quantitative Verfolgung des Oxydationsverlaufes, sowie die Zusammensetzung einiger Salze dieser Substanz.

Der quantitative Verlauf der Oxydation wurde im nachfolgenden einfachen Apparate verfolgt:

Ein Stehkolben von 1 Liter Inhalt war durch einen doppelt durchbohrten paraffinierten Kork einerseits mit einem Kugel-Kaliapparat, anderseits mit einem bis zum Boden reichenden Glasrohr verbunden, das während der Reaktion verstopft, die Entnahme von Proben zur jodometrischen Brombestimmung gestattete. Das mit der Kohlensäure verdrängte Brom wurde in dem mit KJ-Lösung beschickten Kugelapparat festgehalten und ebenfalls titrimetrisch bestimmt.

300 ccm Amylodextrinlösung, die 17,0208 g Substanz enthielten, wurden mit 400 ccm Bromlösung (30 g Na_2CO_3 + 18 ccm Brom zu 500 ccm mit Wasser aufgefüllt), die 33,4 g BrOH enthielten, versetzt, die Stöpsel fest verschlossen und der Inhalt durchgeschüttelt. Alsbald begann die Gasentwicklung. Von Zeit zu Zeit wurden 5 ccm herauspipettiert und ihr Bromgehalt mit angesäuerter Jodkaliumlösung festgestellt.

Um die Änderung des Färbungsvermögens mit Jod zu verfolgen, wurden je 2 ccm Lösung herausgenommen, allsogleich mit 10 ccm einer $^n/_{10}$-Kaliumarsenitlösung und dann nach einer Weile mit 10 ccm verd. Schwefelsäure und 25 ccm Wasser versetzt. Zur Hervorrufung der Färbung wurden dann noch 4 ccm einer 0,65-proc. Jodlösung hinzugetan. Die erhaltenen Resultate sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

Digitized by Google

Dauer der Einwirkung	Auf 5 ccm der Lösung wurden zur Oxydation verbraucht g Brom	Auf eine Molekel des Amylodextrins ($C_{216}H_{372}O_{186}$) wurden verbraucht Atome Brom	Färbung mit Jod
15 Minuten	0,0226	13,79	blau
30 „	0,0339	20,70	blau-violett
60 „	0,0476	29,06	rot-violett
90 „	0,0488	29,79	—
$4^1/_2$ Stunden	0,0662	40,42	rot
$6^1/_2$ „	0,0686	41,87	—
$22^1/_2$ „	0,0784	47,87	rotbräunlich
$30^1/_2$ „	0,0801	48,90	—
$45^1/_2$ „	0,0817	49,80	keine Färbung
$70^1/_2$ „	0,0817	49,80	—

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß der Prozeß praktisch zu Ende ist, wenn etwa 48 Atome Brom auf eine Molekel des Amylodextrins verbraucht worden sind.

Gewiß ist hier kein Aldehyd entstanden, da er unter diesen Versuchsbedingungen sicherlich weiter oxydiert worden wäre.

Über die Basizität der entstandenen Säure belehrt uns die Zusammensetzung der Bariumsalze.

a) Als eine 10-proc. Lösung der Säure unter CO_2-Ausschluß mit einem großen Überschuß kalt gesättigten Barytwassers angesetzt wurde, entstand ein flockiger gelber Niederschlag, der nach dem gründlichen Auswaschen mit Alkohol (bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gegen Curcumapapier) zuerst im Vakuum über Schwefelsäure, dann bei 100° getrocknet wurde.

0,9107 g Subst.: 0,7396 g $BaSO_4$.

Für $C_{204}H_{336}O_{174}$ $(<^{COO}_{COO}>Ba)_6 \cdot 36$ BaO Ber. Ba 52,54 Gef. Ba 53,32.

b) Ein anders zusammengesetztes basisches Salz fiel ebenfalls in gelben Flocken aus, als eine wäßrige Lösung der Säure mit der $1^1/_2$fachen Menge Bariumchlorid zusammengebracht und die Lösung mit viel überschüssigem Ammoniak versetzt wurde.

0,3579 g Subst.: 0,1360 g $BaSO_4$.

$C_{204}H_{336}O_{174}$ $(<^{COO}_{COO}>Ba)_6 \cdot 6BaO$ Ber. Ba 23,47 Gef. Ba 21,95.

Ein anderes Präparat enthielt 24,64 Proc. Ba.

Das neutrale Salz wurde dargestellt durch genaues Neutralisieren des basischen Salzes mit verd. Schwefelsäure, Abfiltrieren von $BaSO_4$ und Fällen mit Alkohol.

Digitized by Google

0,8306 g u) 0,5450 g Subst.: 0,1900 u. 0,1292 g $BaSO_4$.

$C_{174}H_{336}O_{174}$ ($<^{COO}_{COO}>Ba)_6$ Ber. Ba 13,30 Gef. Ba 15,02, 15,56.

Ein basisches, entsprechend b zusammengesetztes Bleisalz wurde dadurch erhalten, daß man die konz., klare Lösung der Säure und Bleiacetat mit Wasser verdünnt. Der Niederschlag wurde mehrfach mit Wasser, dann mit Alkohol dekantiert.

0,1977 g Subst.: 0,0789 g $PbSO_4$.

Ber. Pb 30,8 Gef. Pb 29,37.

Die Zusammensetzung des neutralen Bariumsalzes läßt keinen Zweifel darüber aufkommen, daß die untersuchte Säure, wenn man ihr die Molekulargröße 6108 zuschreibt, zwölfbasisch ist. Sie heiße *Amylodextrinsäure.*

Die von mir aufgestellte Formel des Amylodextrins[1]) kann auch nachfolgend geschrieben werden:

$$[(C_{18})\{>(C_{12})\}_3]_4$$

in welcher das (in der eckigen Klammer) viermal genommene Symbol einen Amylogenrest, (C_{18}) den in einem jeden Amylogenreste befindlichen Dextrinring und $>(C_{12})$ die mit diesem Dextrinring mittels einer Carbonylbindung (Symbol $>$) verbundenen Maltoserest vorstellt.

Da die Maltosereste mittelst ihres freien Carbonyls mit dem Dextrinring verbunden sind, so ist ihre endständige primäre Alkoholgruppe — CH_2OH frei. Solcher Gruppen enthält der Amylogenrest drei, die Amylodextrinmolekel also zwölf. Wenn alle zu Carboxylen werden, dann ist die resultierende Säure zwölfbasisch, was mit dem Experiment übereinstimmt.

Im Einklang damit ist auch die Zusammensetzung der Phenylhydrazinverbindung. Ein Phenylhydrazinsalz würde für N = 4,59 Proc. verlangen; wenn man diese Verbindung als Hydrazid auffaßt, so verlangt die Formel desselben, nämlich $C_{288}H_{420}O_{186}N_{24}$, für N = 4,67 Proc. Die Analyse ergab: 4,98 und 5,07 Proc.

Wenn wir aus der obigen Formel des Amylodextrins die Formel der Amylodextrinsäure ableiten, so können wir sie auch nachfolgend schreiben:

$$[(C_{18})\{>(C_6)—O—\overset{\diagup\ \ \diagdown}{CH(CHOH)_2CH}.CHOH.COOH\}_3]_4,$$

[1]) A. 324, 255, 256 und 263 (1902).

Digitized by Google

was der empirischen Formel $C_{216}H_{348}O_{198}$ entsprechen würde. Diese Formel verlangt für C = 42,43 Proc. und H = 5,69 Proc., was mit dem Analysenergebnis (S. 279) gut übereinstimmt.

Aus dieser Formel ist nun leicht zu ersehen, daß der endständige Glucoserest in einem jeden Maltosereste zu einem Glucuronsäurerest geworden ist.

Davon, daß in der Tat Glucuronsäurereste in der Amylodextrinsäuremolekel vorhanden sind, habe ich mich durch die Orcinprobe und die besonders schön ausfallende Tollens'sche Naphthoresorcinreaktion[1]) überzeugt. Diese Reaktion ist zwar, wie C. Neuberg und I. A. Mandel gezeigt haben[2]) nicht eindeutig für Glucuronsäure gültig, da auch andere Aldehyd- und Ketonsäuren sie zeigen, in diesem Falle aber (meiner hydrolisierten Amylodextrinsäure) läßt sich auf nichts anderes schließen, als nur auf Glucuronsäure, bzw. Malturonsäure. Außerdem habe ich den Gehalt an Glucuronsäureresten in der Amylodextrinsäure durch Destillation des Präparates mit Salzsäure und Bestimmung des hierbei offenbar aus Glucuronsäureresten entstehenden Furfurols nach Tollens[3]) festgestellt.

Nach Tollens bekommt man aus 100 Teilen Glucuronsäureanhydrid 15,23 Proc. Furfurol. Meine Bestimmungen mit Amylodextrinsäure ergaben folgendes:

Menge der zur Destillation angewandten Amylodextrinsäure:	Erhalten Furfurol in Proc.:	Entspricht Glucuronsäureanhydrid in der Amylodextrinsäure in Proc.:
3,9780 g	5,17	33,9
4,3364 „	5,26	34,53

Aus der oben entwickelten Formel der Amylodextrinsäure berechnet man einen Gehalt von 34,57 Proc. Glucuronsäureanhydrid.

Über Versuche zur Darstellung von Glucuronsäure, bzw. ihres Anhydrids aus der Amylodextrinsäure will ich später berichten.

Die Darstellung der Amylodextrinsäure mit den beschriebenen Eigenschaften aus dem Amylodextrin ist ein weiterer

[1]) B. 41, 1788 (1908). [2]) Bio. Z. 13, 148 (1908).
[3]) Z. Ang. Ch. 9, 33 (1896).

Digitized by Google

Beweis der von mir angegebenen Konstitution der Stärkemolekel. Aus der Kenntnis dieser Säure lassen sich auch einige Schlüsse von ziemlichem Interesse für die physiologische Chemie ziehen.

Wie bekannt ist der Tierkörper imstande, beträchtliche Mengen Glucuronsäure zu produzieren und er galt bis vor nicht langer Zeit als alleiniger Lieferant dieser Substanz[1]). Über die Art ihrer Entstehung im Organismus wissen wir aber nichts Bestimmtes. E. Fischer[2]), der diese Säure aus Zuckersäure erhielt, sprach ebenso wie Schmiedeberg u. Meyer[3]) die Vermutung aus, daß sie im Tierkörper aus Glucose entstehe. Da aber das Carboxyl der Glucuronsäure aus dem primären Alkoholrest der Glucose und nicht aus ihrem Carbonyl entstanden gedacht werden muß, so wäre nicht zu verstehen, warum das betreffende Agens im Tierorganismus eben diesen Alkoholrest und nicht das leichter angreifbare Carbonyl in Carboxyl umwandelt. Fischer meinte, daß die Glucose vor der Oxydation mit irgendeiner Substanz unter Vermittlung des Carbonyls eine Verbindung eingehe und so dieses Carbonyl geschützt wird, worauf nach der Oxydation die Säure abgespalten werde. Diese Erklärung ist theoretisch natürlich möglich, aber aus manchen Gründen nicht wahrscheinlich; sie ist jetzt nach dem Kennenlernen der Amylodextrinsäure aber auch vielleicht nicht mehr nötig. Wenn man nämlich bedenkt, daß der Tierkörper reichlich Glykogen enthält und in Betracht zieht, daß die letztere Substanz, wenn nicht mit Stärke im großen und ganzen identisch, so doch wenigstens mit ihr sehr nahe verwandt ist, dann wird man die Möglichkeit nicht von der Hand weisen, daß es eben die Glykogenmolekel ist, die vorerst zu einer der Amylodextrinsäure analogen Säure oxydiert, hernach durch einfache Hydrolyse die Glucuronsäure liefert. Versuche, um diese Vermutung zu prüfen, sollen unternommen werden.

Es ist bekannt, daß die Oxydationsprodukte der Cellulose bei der Destillation mit Salzsäure ebenfalls viel Furfurol liefern. Nun wissen wir, daß die Cellulosemolekel auch Glucosereste enthält; da die Cellulose Fehlingsche Lösung nicht reduziert, so hat sie keine freien Carbonyle in der Molekel, es ist deshalb zu schließen, daß der Oxydation, ebenso wie in der Stärke, die primären Alkoholgruppen unterliegen, daß also Oxycellulose neben Glucoseresten auch Glucuronsäurereste enthält.

---

[1]) Vgl. die Beobachtung K. Smoleńskis über das Vorkommen der Glucuronsäure in der Zuckerrübe. [H. 71, 266 (1911) und 72, 141 (1912)], sowie die Gonnermanns über ihr Vorkommen in der Reismelde. [Bio. Z. 97, 27 (1919), den Aufsatz A. W. von der Haars in Bio. Z. 88, 205 (1918) Über den Nachweis von Glucuronsäure.

[2]) B. 24, 524 (1891). [3]) H. 3, 422 (1879).

Digitized by Google

In wäßriger Lösung erhitzt entwickelt Amylodextrinsäure CO_2; dieses entsteht offenbar durch Abspaltung der Carboxylgruppe des Glucuronsäurerestes. Es bleibt dann wohl, wenn nicht zugleich auch Wasserabspaltung stattgefunden hat, ein Rest zurück, der ein Xyloserest ist, wie man sich durch den Vergleich der Formeln der Glucuronsäure und der Xylose überzeugt. Es ist dann selbstverständlich, daß Oxycellulose und Amylodextrinsäure ebenso Furfurol liefern, wie die Pentosen, bzw. Pentosane und die Glucuronsäure. Es ist dann auch zu verstehen, daß „verholzte" Cellulose, wohl ein natürliches Oxydationsprodukt der ursprünglichen Cellulose, Furfurol liefert, und daß aus „Holz" Xylose gewonnen werden kann.

Vielleicht ließe sich auf diesem Wege auch das Vorkommen von Pentosen im Harne erklären.

Über nichtreduzierendes Grenzdextrin I;[1]

von *Victor Syniewski.*

In meiner zweiten Abhandlung über die Konstitution der Stärke[2]) habe ich aus der von mir aufgestellten Formel dieser Substanz die Möglichkeit der Existenz eines nichtreduzierenden Grenzdextrins I vorausgesehen: Es müßte entstehen, wenn die Stärkemolekel eine ausschließlich α-carbonylhydrolytische Zersetzung erleiden würde, d. i. wenn alle Maltosereste abgespalten würden, aber in dem zurückbleibenden Dextrin alle β-Bindungen, also auch alle Dextrinringe, noch intakt blieben. Damals habe ich auch erwähnt, daß ich verschiedene Malze, jedoch ohne Erfolg, darauf untersucht habe, ob nicht irgendeines von ihnen ausschließlich α-hydrolytisch wirke.

Nach vielem vergeblichen und entmutigendem Suchen habe ich doch im Laufe der Zeit ein beinahe rein α-hydrolytisches

---

[1]) Vorgelegt der Poln. Akad. der Wissenschaften in Krakau.

[2]) A. 324, 266 (1902).

Digitized by Google

Agens entdeckt, und zwar im bekannten diastatischen Enzym der ungemälzten Gerste.

Wenn man Gerstenauszug auf eine Amylodextrinlösung bei Zimmertemperatur einwirken läßt, so findet eine Carbonylhydrolyse statt; das Reduktionsvermögen der Lösung nimmt nämlich rasch zu, bis etwa 64—65 Proc. an Maltose (Weins Tabellen) vom Amylodextrin entstanden sind, von diesem Punkte jedoch wird die Verzuckerung so verlangsamt, daß man ersehen kann, daß der sich abwickelnde hydrolytische Prozeß zu Ende gekommen ist. In der Lösung hat man dann ausschließlich nur zwei Substanzen: Maltose und ein Dextrin, das Fehlingsche Lösung nicht reduziert, und, was in diesem Falle sehr merkwürdig ist, sich mit Jod ebenso rein blau färbt, wie Amylodextrin.

Es wurde bei diesem Prozesse Maltose abgespalten, es fand also eine α-Hydrolyse statt; das hierbei aus der ursprünglichen Stärke- bzw. Amylodextrinmolekel zurückbleibende Dextrin reduziert Fehlingsche Lösung nicht, es enthält also keine freien Carbonyle, woraus der Schluß zu ziehen ist, daß bei seiner Entstehung eine β-Hydrolyse nicht stattgefunden hatte.

Da also dieses Dextrin intakte β-Bindungen enthält, so sollte es noch imstande sein, eine β-Hydrolyse zu erleiden; dies trifft auch in der Tat zu: Das Fehlingsche Lösung nicht reduzierende, sich mit Jod blau färbende Dextrin wandelt sich hierbei in ein reduzierendes, mit Jod sich nicht mehr färbendes Dextrin um, welches mit meinem früher beschriebenen Grenzdextrin I (stable dextrin und Achroodextrin anderer Autoren) identisch ist.

Die Existenz des nichtreduzierenden Grenzdextrins I, der Weg, auf dem es entsteht, sowie besonders seine chemischen Eigenschaften geben zusammen eine weitere Stütze der von mir aufgestellten groben Strukturformel der Stärke. Es spricht für diese Formel auch der Umstand, daß sich eben aus ihr die Existenz dieser Substanz, sowie der letzteren Eigenschaft, Fehlingsche Lösung nicht zu reduzieren, voraussagen ließ. Freilich konnte es mir bei meiner damaligen Meinung über die Ursache der Färbung der Stärke usw. mit Jod, nicht einfallen, daß es sich mit diesem Reagens ebenso blau färben werde, wie Stärke, bzw. Amylodextrin; ich erwartete in ihm ein Achroodextrin.

Digitized by Google

Versuche.

Verlauf der Verzuckerung mittels Gerstenauszug.

Gerstenauszug. 200 g guter Braugerste wurden fein geschrotet, mit 800 ccm Wasser übergossen und unter fortwährendem Quirlen 2 Stunden extrahiert. Über Nacht wurde filtriert. Zu je 120 ccm des klaren Filtrates wurden 5 ccm 4-proc. Formaldehydlösung hinzugesetzt.

„Stärkelösung“. 140 g reiner Kartoffelstärke wurden in 2 Liter Wasser verkleistert, und während 10 Stunden bei 130° im Dampftopf gehalten. Nach dem Erkalten war die Lösung etwas opalisierend. Das Saccharometer zeigte in ihr 65 Proc. Trockensubstanz an.

Etwa 250 ccm dieser Lösung wurden mit 1000 ccm destillierten Wassers versetzt und filtriert. In 50 ccm dieser Lösung fand man 0,6908 g Trockensubstanz und darin 0,0018 g Asche.

400 ccm enthielten somit 5,512 g aschefreier Trockensubstanz. Sie wurden mit 50 ccm des Gerstenauszuges versetzt, auf 500 ccm aufgefüllt und der Verzuckerung bei Zimmertemperatur überlassen. Als Kontrollösung wurden 50 ccm des Gerstenauszuges, zu 500 ccm mit Wasser aufgefüllt, benutzt. 25 ccm der verzuckernden Lösung enthielten somit 0,2756 g der „Stärketrockensubstanz“.

Von Zeit zu Zeit wurden der verzuckernden Lösung je 25 ccm entnommen und darin die entstandene Maltose bestimmt. Zu gleicher Zeit bestimmte man auch das Färbungsvermögen mit Jod. Die Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

Verzuckerungsdauer	Reduzierte Cu-Menge	Entstand Maltose		Jodfärbung	*Zum Vergleich:* Jodfärbung einer mit *Malz*diastase verzuckerten Amylodextrinlösung beim betr. Maltosegehalte.[1])
	g	g	Proc. der Trockensubstanz		
1 Minute	0,0138	0,0122	4,42	rein blau	blau
10 Minuten	0,0712	0,0612	22,20	„ „	blauviolett
20 „	0,1176	0,1023	37,11	„ „	violett
30 „	0,1416	0,1239	44,95	„ „	„
60 „	0,1622	0,1424	51,66	blau mit einem	violettrot
120 „	0,1804	0,1587	57,58	sehr leichten	karmoisinrot
180 „	0,1848	0,1626	58,99	Stich ins	rein rot
300 „	0,1920	0,1690	61,32	Violette	„ „
26 Stunden	0,1956	0,1722	62,48	deutlich violetter Stich	„ „
48 „	0,2044	0,1800	65,31	blau violett	rötlich braun
98 „	0,2084	0,1836	66,62	„ „	„ „

[1]) Vgl. **A. 309**, S. 298 u. 299 (1899).

Digitized by Google

Aus obigem Verzuckerungsverlauf ist zu ersehen, daß dieser Prozeß von der gewöhnlichen Verzuckerung mit Malzauszug vollkommen verschieden ist. Man erreicht hier nicht dieselbe „Maltosemenge", wie bei der gewöhnlichen Verzuckerung, und die Jodreaktion bleibt fast konstant blau, während sie sich bei der Verzuckerung mit Malzauszug rasch ändert.

Isolierung der Verzuckerungsprodukte.

Es wurde auf die oben beschriebene Weise eine Stärke- (Amylodextrin-) Lösung hergestellt. 1600 ccm derselben, welche 90—91 g Trockensubstanz enthielten, wurden mit 400 ccm Gerstenauszug versetzt und bei Zimmertemperatur der Verzuckerung überlassen. Nach 75 Minuten reduzierte die Lösung das Fehlingsche Reagens so, wie wenn etwa 64 Proc. Maltose entstanden wären. Die Jodreaktion war blau, aber violettstichig. Die Lösung wurde jetzt in dünnem Strahle in ein wenig kochenden Wassers gegossen und bis zuletzt im Kochen erhalten. In 15 Minuten war so in der Lösung die Diastase vernichtet, der Prozeß also sistiert. Die filtrierte Lösung wurde in Alkohol von 96° Tr in dünnem Strahle gegossen. Es setzten sich feine weiße Flocken ab, die in der üblichen Weise getrocknet, 34 g wogen.

Sämtliche alkoholische Flüssigkeiten wurden vereinigt, filtriert und im Vakuum bis zur Sirupsdicke eingedampft. Im Sirup wurde die Trockensubstanz und ihr Reduktionsvermögen bestimmt; es war ausschließlich Maltose. Der bis auf etwa 125 ccm eingeengte Sirup erstarrte nach sechs Stunden zu einem Krystallbrei reiner Maltose.

Die durch Alkohol aus dem Verzuckerungsgemisch ausgefällte Substanz färbte sich in wäßriger Lösung mit Jod blau mit einem Stich ins Violette. Sie löst sich anfangs in Wasser vollkommen; wenn die Lösung aber konzentrierter wird, dann beginnt sie zu opalisieren und wird schließlich milchig trübe. Erwärmt klärt sie sich, trübt sich aber von neuem beim Erkalten. Eine konzentrierte Lösung in kochendem Wasser erstarrt nach dem Erkalten zu einem kleistrigen Brei und filtriert dann nur äußerst langsam. Dieses Dextrin gibt also sehr leicht Reversionsprodukte.

Das durch die erste Alkoholfällung von Maltose befreite Rohdextrin wurde in heißem Wasser bis zu 12 Proc. gelöst und hierauf in die noch heiße Lösung so viel Alkohol gegeben, daß sie sich zu trüben begann. Nach dem Erkalten setzte sich am Boden eine Schicht Sirup ab. Die über ihr befindliche alkoholische Lösung färbte sich, wenn vorher mit Wasser versetzt, mit Jod karmoisinrot. Nach Abdestillieren des Alkohols im Vakuum wurde aus dem Sirup mit frischem Alkohol das sich karmoisinrot färbende Dextrin gefällt, getrocknet und gewogen. Es bildete 6,2 Proc. des Rohdextrins, also 2,1 Proc. der ursprünglichen zur Verzuckerung genommenen Trockensubstanz der Stärke. Der Sirup, der die sich blau färbende Substanz enthielt, wurde in heißem Wasser gelöst (10-proc. Lösung), und mit so viel Alkohol versetzt, daß nach dem Erkalten ein ganz wenig sirup-

Digitized by Google

artiger Bodensatz entstand. Dieser wurde nicht mehr verarbeitet, nachdem er wohl einen noch nicht verzuckerten Rest des ursprünglichen Amylodextrins enthalten konnte. Die Hauptmenge des Dextrins befand sich in der schwach alkoholischen Lösung. Sie wurde mit ein wenig Ostrejkoscher Holzkohle[1]) entfärbt, filtriert, das Dextrin aus ihr mit Alkohol vollständig ausgefällt und im Vakuum getrocknet. Es stellte das von sich mit Jod rot färbendem Dextrin und von nicht verzuckertem Amylodextrin gereinigte erste Produkt vor.

In 10-proc. Lösung wurde es in drei annähernd gleich große Fraktionen zerlegt, worauf die mittlere näher untersucht wurde. Sie löste sich in kaltem Wasser vollkommen klar. Die Lösung von p = 6,499 und d = 1,02553 drehte im 2 dm-Rohr um + 25,983, woraus dann $[\alpha]_D^{\frac{1}{2}}$° zu 194,92° berechnet wird. 25 ccm einer Lösung von 1,6079 g in 100 ccm Wasser reduzierten 0,0043 g und 0,0049 g, im Mittel 0,0046 g Cu aus 50 ccm Fehlingscher Lösung; die Reduktionskraft der Substanz beträgt somit R = 0,97 Proc. $R_{Maltose}$. Diese sehr geringe Reduktionskraft ist nicht von Anfang an vorhandenen freien Carbonylen zuzuschreiben, sondern ebenso, wie bei anderen, sicher nicht reduzierenden Kohlenhydraten[2]), solchen, die durch Zersetzung der Substanz entstehen bei ihrer Erhitzung in so stark alkalischer Lösung, wie es das Fehlingsche Reagens ist.

Um genauere Anhaltspunkte über den Gang der fraktionierten Ausfällung zu erhalten, wurde eine genaue 4-proc. Lösung des Rohprodukts nach und nach mit bestimmten Mengen Alkohol gefällt und an Proben der klaren Lösung jeweils Trockengehaltsbestimmungen ausgeführt. Die Ergebnisse stehen in der folgenden Tabelle.

Beim Alkoholgehalte der Lösung in Vol.-Proc. (°Tr):	Wurde Dextrin ausgeschieden in Proc. der ursprüngl. Menge
16,7	8,08
22,8	12,91
28,8	33,16
34,0	50,41
39,6	55,66
47,3	61,75
50,04	65,08
55,6	70,50
60,7	72,08
64,0	74,16

Man ersieht aus diesen Zahlen, daß die intensivste Fällung zwischen den Alkoholgehalten von annähernd 20° und etwa

[1]) D. R. P. 136792.
[2]) Fres. Z. f. anal. Ch. 38, 89 (1899).

Digitized by Google

50° Tr stattfand. Sie diente bei den systematisch vorgenommenen fraktionierten Fällungen als Richtschnur, indem nach dem beschriebenen Prinzip 44,8 g (= 40 g Trockensubstanz) des vorgereinigten Rohdextrins, zu 1 Liter in Wasser gelöst, zuerst mit 245 ccm (Fraktion I), hernach mit 1128 ccm Alkohol zu 60 Proc. (Fraktion II) gefällt wurden. Nachdem aus der Lösung der Alkohol im Vakuum weggedampft war, blieb Fraktion III zurück.

Vor der Fraktionierung zeigte das Dextrin ein spezifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{15} = 189{,}6°$. Die Fraktionen aber wiesen auf:

Fraktion	$[\alpha]_D^{15}$	Jodfärbung
I	192,24	blau
II	192,92	blau
III	134,53[1])	violettrot

Aus obigem ist ersichtlich, daß nur die dritte Fraktion Verschiedenheit aufwies, also eine andere Substanz, oder besser gesagt: eine Mischung mehrerer solcher Substanzen vorstellte; die beiden ersten Fraktionen waren identisch.

Um ein reineres Präparat zu erhalten, wurden die 16 g der Fraktion II in 400 ccm Wasser gelöst, mit 129 ccm (II_1) und dann mit 76 ccm (II_2) absoluten Alkohols gefällt. II_3 ist der in Lösung gebliebene Anteil.

Diese Fraktionen zeigten:

Fraktion	$[\alpha]_D^{15}$	Jodfärbung
II_1	193,73	rein blau
II_2	193,84	rein blau
II_3	193,13	blau mit einer Spur von Violettem

[1]) Das Drehungsvermögen war deshalb so niedrig, weil es das mittlere sämtlicher Dextrine dieser Fraktionen vorstellte, also sowohl derjenigen, welche noch nahe der Fraktion II standen, als auch jener, welche bereits hydrolytisch weit zerlegt waren; die Fraktion III enthielt ja den gesamten *Rest* der Dextrine, welche neben dem Hauptdextrin als Nebenprodukt entstanden.

Digitized by Google

Wir sehen, daß die Fraktionen identisch sind[1]), daß somit auch die Fraktion II eine einheitliche Substanz vorstellte. Zu den weiteren Versuchen diente Fraktion II_1.

Das Dextrin wurde aus wäßriger Lösung mit Alkohol nochmals umgefällt und im Vakuum getrocknet. Es war ein absolut weißes, in Wasser vollkommen und wasserklar lösliches Pulver, das nur sehr geringe Spuren von Asche enthielt. Die Reduktionskraft war R = 1,04 Proc. $R_{Maltose}$.

Auf verschiedene Art im Vakuum getrocknet, ergab die Substanz bei der Analyse: 0,2164 g, 0,1599 g, 0,1794 g, 0,1344 g Subst.: 0,3455 g, 0,2544 g, 0,2844 g, 0,2134 g CO_2, sowie 0,1248 g, 0,0920 g, 0,1004 g, 0,0746 g H_2O.

Gef. C 43,54, 43,39, 43,23, 43,30 H 6,40, 6,39, 6,21, 6,16.

Die Formel $C_{72}H_{126}O_{63}$ verlangt 43,24 Proc. C und 6,30 Proc. H. Aus der Erniedrigung der Gefriertemperatur einer wäßrigen Lösung dieser Substanz wurde ihre Molekulargröße bestimmt.

1,9815 g Substanz, gelöst in 24,9558 g Wasser, ergaben eine Erniedrigung von 0,025°, woraus die Molekelgröße 6002 berechnet wird; sie stimmt mit obiger Formel nicht überein.

Einwirkung von auf 76° erhitzt gewesenem Malzauszug auf das untersuchte Dextrin.

Verlauf des Prozesses. 1 Teil eines Luftmalzes aus Gerste wurde gemahlen, mit 5 Teilen Wasser durch 2 Stunden extrahiert. Der Auszug wurde durch 5 Minuten in einem Wasserbade auf 76° erhitzt und zuletzt klar filtriert.

8,2929 g trockenes Dextrin wurden in Wasser gelöst, mit 20 ccm einer 2-proc. Formaldehydlösung und mit 100 ccm des obigen Auszuges versetzt und zuletzt zu 500 ccm mit Wasser aufgefüllt. Daneben wie immer Kontrollösung.

Der Verzuckerungsverlauf ist aus nachfolgender Tabelle (S. 292) zu ersehen (25 ccm entsprachen 0,414645 g Dextrin).

Zwischen der 50. und 60. Minute verschwindet das Jodfärbungsvermögen. Offenbar ist um diese Zeit irgendein hydrolytischer Prozeß zu Ende gekommen: das sich blau färbende, nicht reduzierende Grenzdextrin 1 hat sich in ein Achroodextrin umgewandelt. Zu dieser Zeit hatte die *Gesamtheit* der in

[1]) Fraktion II_3 enthielt vielleicht geringe Mengen von Produkten einer weiter gegangenen Hydrolyse, worauf die etwas violettstichige Jodfärbung hinzuweisen schien.

Digitized by Google

Verzuckerungsdauer	Cu-Menge g	Entstand scheinb. Maltose g	Entstand scheinb. Maltose Proc. der Trockensubst.	Färbung mit Jod
5 Min.	—	—	—	schwach violett
10 „	0,0274	0,0242	5,82	rein violett
20 „	0,0380	0,0330	7,96	karmoisinrot
25 „	—	—	—	rotbraun
30 „	—	—	—	braun
40 „	0,0583	0,0499	12,03	schwach dunkler als reines Wasser mit derselben Jodmenge
50 „	0,0646	0,0554	13,36	Spuren einer Färbung
60 „	0,0657	0,0564	13,60	kaum erkennbare Spuren einer Färbung
2 Stdn.	0,0879	0,0759	18,30	
3 „	0,0961	0,0831	20,04	
5 „	0,1046	0,0907	21,87	
8 „	0,1167	0,1015	24,47	
24 „	0,1301	0,1135	27,37	keine Färbung
48 „	0,1396	0,1221	29,44	
72 „	0,1416	0,1239	29,88	
528 „ [1]	0,0873	0,0753	45,39	
3264 „	0,1101	0,0956	57,63	
4808 „	0,1197	0,1042	62,80	

Lösung befindlichen Substanz ein Reduktionsvermögen R = 13,36 bis 13,60 Proc. $R_{Maltose}$.

Abscheidung des Achroodextrins. Es wurde ein wie eben beschrieben dargestellter und auf 76—77° erhitzter Malzauszug im Vakuum (43 bis 44° des Wasserbades) auf $^1/_5$ des ursprünglichen Volumens eingedampft und mit der dreifachen Menge Alkohols von 96° Tr versetzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und dann auf einem Uhrglase im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

1 g dieses diastatischen Präparates wurden in 300 ccm Wasser gelöst und in dieser Lösung 28 g des getrockneten rohen, nicht reduzierenden Grenzdextrins I gelöst. Nach $^5/_4$ Stunden war nur noch eine sehr geringe Färbung mit Jod zu bemerken (verglichen durch Hinzutun derselben Menge Jodlösung zur gleichen Wassermenge). Die Lösung wurde aufgekocht, filtriert und dann behutsam mit so viel Alkohol versetzt, daß eine leichte Trübung entstand. Erst diese mit Alkohol bereits versetzte Lösung wurde

[1] Reduktionsprobe von hier an mit nur 10 ccm Lösung.

Digitized by Google

in 4 Liter Alkohol von 94° Tr eingegossen. Der abfiltrierte Niederschlag wurde nach dem Waschen mit Alkohol im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Es wurden 16 g des trockenen Präparates erhalten (I. Fraktion).

Sämtliche alkoholischen Lösungen wurden vereinigt, im Vakuum bis auf etwa 25 ccm eingedampft, in ein Becherglas gebracht, der Kolben mit 25 ccm Wasser nachgewaschen und dieses mit dem Sirup im Becherglase vereinigt. Die Gesamtlösung wurde in 1,5 Liter Alkohol von 94° Tr eingegossen. Nach dem Auswaschen und Trocknen wog der neuerliche Niederschlag 3 g (II. Fraktion).

Die vom Fällen zurückgebliebene alkoholische Lösung enthält nun bloß Spuren eines durch Alkohol fällbaren Dextrins. Eine Trockensubstanzbestimmung ergab 5,98 g Substanz (III. Fraktion) in diesem Alkohol. 3 g des Gesamtsubstanzverlustes ist auf mechanischen Verlust beim Filtrieren usw. zurückzuführen.

	Menge	Reduktionsvermögen
I. Fraktion	16 g	13,82 % $R_{Maltose}$
II. „	3	24,34 „
III. „	5,98	86,14 „

Ein Teil der III. Fraktion (in Wasser gelöst) wurde mit Phenylhydrazinhydrochlorid und essigsaurem Natrium auf dem Wasserbade erwärmt. Es entstand hierbei sehr wenig eines in heißem Wasser unlöslichen Osazons (Glucosazon); aus dem abgekühlten Filtrat schied sich ein in sternförmig gruppierten Nadeln krystallisierendes zweites Osazon aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser schmolz es bei 142° (Dextrinoseosazon = Isomaltosazon Lintners).

Die I. Fraktion wurde in wäßriger Lösung mit Ostrejkoscher Holzkohle ½ Stunde auf dem Wasserbade behandelt; sie wurde vollkommen entfärbt, mittels Alkohol gefällt, entwässert und im Vakuum getrocknet. Diese Fraktion zeigte jetzt ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = 186{,}50°$ (bei p = 5,8479 und d = 1,02352 war α im 200 mm-Rohr = 22,326°). Ihre wäßrige Lösung wurde durch Alkohol in weitere 4 Fraktionen zerlegt. Diese Fraktionen zeigten:

Fraktion	Red.-Vermögen als Proc. $R_{Maltose}$	$[\alpha]_D^{20}$	Jodfärbung
1	7,51	188,08	Färbten sich mit Jod sichtlich dunkler als reines Wasser
2	9,27	188,43	
3	13,81	187,97	Kaum sichtbare Spuren einer dunkleren Färbung
4	17,71	180,71	Absolut keine Färbung.

Digitized by Google

Fraktion 4 war nur in sehr geringer Menge (0,4258 g) vorhanden. Hauptfraktion war die dritte vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = 187{,}97°$ und dem Reduktionsvermögen R = 13,31 Proc. $R_{Maltose}$.

Aus dem Verzuckerungsversuch ist zu ersehen, daß das untersuchte, mit Jod sich noch blau färbende Dextrin unter dem Einflusse eines im vorher erhitzt gewesenen Malzauszuge befindlichen diastatischen Agens leicht hydrolysiert wird, daß ein Stadium dieser Hydrolyse vollendet ist, wenn das Jodfärbungsvermögen verschwindet und 13—14 Proc. scheinbarer Maltose entstanden ist, daß das Hauptprodukt der Hydrolyse ein Dextrin ist, das im großen und ganzen die Eigenschaften meines reduzierenden Grenzdextrins I[1]) aufweist, daß das weitere Stadium bedeutend langsamer verläuft und bis zur vollständigen Hydrolyse des Dextrins führt.[2])

Acetylierung des Dextrins.

Eine Mischung von 10 g des trockenen Dextrins mit 5 g entwässertem Natriumcarbonat wurde in einem Kolben mit 75 g Essigsäureanhydrid übergossen und über einer Asbestplatte so lange erhitzt, bis sich alles auflöste (etwa 90 Minuten), worauf die Flüssigkeit noch eine Stunde in leichtem Sieden gehalten wurde. Nach dem Abkühlen wurde der Kolbeninhalt in 1,5 Liter Wasser eingegossen, und die ausgeschiedenen Flocken gewaschen und getrocknet. Sie wurden hierauf in 100 ccm Eisessig gelöst, welche Lösung dann vorsichtig so lange mit Wasser verdünnt wurde, als die hierbei auftretende Trübung beim Mischen wieder verschwand. Hierauf wurde die dünne Lösung in 2 Liter energisch gemischten Wassers in sehr dünnem Strahle gegossen, und darin 6 Stunden gehalten. Das abfiltrierte, gut gewaschene und vollkommen getrocknete Acetylprodukt wurde in Chloroform gelöst, die Lösung mit einer zwischen 30° und 60° siedenden Benzinfraktion bis zur beginnenden Trübung versetzt und dann in einen großen Überschuß dieser Benzinfraktion in dünnem Strahle bei fortwährendem Rühren eingegossen. Der äußerst feinflockige Niederschlag wurde mehrmals dekantiert, auf dem Filter gut gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Produkt bildet ein absolut weißes, leichtes, amorphes Pulver.

Die Acetylbestimmung ergab:

a) Durch Verseifung und Destillation, sowie nachfolgende Säurebestimmung im Destillate:

$$C_2H_3O = 49{,}8;\quad 50{,}38 \text{ Proc.}$$

---

[1]) A. **324**, 233 (1902).

[2]) In diesem Versuche wurde die Verzuckerung bloß bis zu 62,8 Proc. $R_{Maltose}$ geführt, weil die Lösung für die Bestimmungen ausging. Es unterliegt aber keinem Zweifel, daß die Hydrolyse auch weiter verläuft, was übrigens mein in A. **309**, 308 u. 309 (1899) angegebener Versuch mit Malzdiastase beweist.

Digitized by Google

b) Durch Verseifung mittels überschüssiger titrierter Natronlauge und Zurücktitrierung:

C_2H_3O = 50,14; 50,43 Proc.

Theoretische Betrachtungen.

Die Molekelgröße des Amylodextrins wird durch die Formel $C_{216}H_{372}O_{186}$ wiedergegeben.[1]) Nach meinem Dafürhalten[2]) sind in dieser Molekel 12 Maltosereste mit einem Dextrinringkomplex verbunden, was durch die Existenz der Amylodextrinsäure nochmals erhärtet wurde.[3]) Wenn nun durch α-Hydrolyse diese 12 Reste abgespalten werden, so sollten, auf das Amylodextrin berechnet, 69,09 Proc. Maltose entstehen. Mein Experiment hat ergeben, daß man bei der Hydrolyse des Amylodextrins mit Gerstenauszug in jenem Zeitpunkte, in welchem diese zu Ende geht, 65,31 Proc. an Maltose entstehen. Wenn man diese Zahl nach der Feststellung Ling und Bakers[4]), daß die Weinsche Tabelle, nach welcher obige Procente berechnet wurden, um etwa 4,5 Proc. zu niedrige Ergebnisse liefert, entsprechend korrigiert, so wird sie zu 67,35 Proc., also ziemlich nahe der theoretischen.

Dieses Ergebnis ist eine weitere Bestätigung meiner Theorie über die Struktur der Stärkemolekel. Das Enzym des Gerstenauszuges spaltet also in der Tat bloß die α-Bindungen im Amylodextrin; das letztere zerfällt hierbei ausschließlich in Maltose ($^2/_3$) und ein Dextrin ($^1/_3$), das nicht reduzierend ist, wie es meine Theorie verlangt.

Bei der Abspaltung von 12 Maltoseresten (also 144 C) aus einer Molekel, die 216 C enthält, kann nur eine Substanz zurückbleiben, die höchstens 216 — 144 = 72 Kohlenstoffatome in der Molekel enthält, wenn sie nicht vorher einer Polymerisation, oder einer Reversion unterlegen ist. Hieraus folgt auch, daß eine solche Molekel höchstens 12 Glucosereste enthält. Ihre Formel könnte also etwa $C_{72}H_{126}O_{63}$ bis $C_{72}H_{132}O_{66}$ lauten. Weder eine Elementaranalyse noch eine Molekelgewichtsbestimmung könnte hier genau entscheiden, welche der möglichen 4 Formeln der Substanz zuzuschreiben ist.

---

[1]) A. **324**, 263 (1902). [2]) A. a. O.

[3]) Vgl. die Abh. auf S. 277.

[4]) P. Ch. S. **173**, 3—4 (1897). (Nach einem Referat in Wochenschr. f. Brauerei 1897, S. 132.)

Digitized by Google

Wenn wir nun bedenken, daß eine aus 12 Glucoseresten wohl symmetrisch[1]) zusammengesetzte Molekel eine durch 12 teilbare Anzahl von Hydroxylen enthalten muß, so kommen wir zum Schluß, daß diese Anzahl nur 12, 24, 36 oder 48 betragen kann. Das Peracetylderivat einer Molekel von der Formel $C_{72}H_{126}O_{63}$ mußte bei 36 Hydroxylen 44,1 Proc. und bei 48 Hydroxylen 51,42 Proc. C_2H_3O enthalten, das einer Molekel $C_{72}H_{138}O_{66}$ aber bei 36 Hydroxylen 43,4 und bei 48 Hydroxylen 50,73 Proc. Nun hat das Experiment ergeben, daß das acetylierte Dextrin 49,8, 50,38 und 50,14, 50,43 Proc. Acetyl enthält. Es ist somit feststehend, daß in einer Molekel dieser Substanz ungeachtet dessen, welche der Formeln von $C_{72}H_{126}O_{63}$ bis $C_{72}H_{132}O_{66}$ ihr zukommt, 48 acetylierbare Hydroxyle vorhanden sind.

Diese Feststellung ist imstande, uns über die richtige Formel der Substanz genauer zu belehren: Mit den 72 Kohlenstoffatomen der Molekel, welche aus 12 Glucoseresten besteht sind nämlich

72 + 12 = 84 Wasserstoffatome direkt, und
48 als Hydroxylwasserstoffe.
Zusammen also 132 Wasserstoffatome verbunden.

An Sauerstoffatomen muß dann eine Molekel dieser Substanz enthalten:

48 in den Hydroxylen,
6 in den d-Carbinolbindungen[2]),
12 in den β-Carbonylbindungen[2]).
Zusammen also 66 Sauerstoffatome.

Die Formel dieser Substanz, die ich vorläufig „nichtreduzierendes Grenzdextrin I“ benenne, muß somit lauten: $C_{72}H_{132}O_{66}$. Mit ihr stimmt aber die Elementarzusammensetzung:

C = 43,30; 43,39 Proc.
H = 6,16; 6,39 „

und das Molekulargewicht, welches experimentell zu 6002 bestimmt wurde, nicht überein, da obige Formel für C = 42,14 und H = 6,43 Proc. und ein Molekulargewicht 2052 verlangt.

Wenn wir nun aber doch annehmen, daß das dem Acetylprodukt zugrunde liegende Dextrin wirklich eine der Formel

[1]) A. **324**, 258 (1902). [2]) A. a. O. S. 261 u. 262.

Digitized by Google

$C_{72}H_{132}O_{66}$ entsprechende Zusammensetzung hat, so können wir die analysierte Substanz, deren Molekulargewicht 6002 beträgt, nur als ein Reversionsprodukt der vorigen ansehen, welche durch Wasserverlust nach folgender Gleichung entstand:

$$3C_{72}H_{132}O_{66} - 9H_2O = C_{216}H_{378}O_{189},$$

denn der letzteren Substanz kommt die Elementarzusammensetzung C = 43,24 Proc. und H = 6,30 Proc. sowie das Molekulargewicht 5994 zu, was mit den experimentell bestimmten Zahlen vortrefflich übereinstimmt.

Auf Grund des obigen können wir behaupten, daß die Amylodextrinmolekel mittels α-Diastase in der Tat nach folgender Gleichung hydrolysiert wird:

$$C_{216}H_{372}O_{186} + 12H_2O = 12C_{12}H_{22}O_{11} + C_{72}H_{132}O_{66},$$

daß aber das hierbei entstandene Dextrin bei der Alkoholfällung einer Reversion unterliegt, wobei drei ursprüngliche Dextrinmolekeln miteinander reagieren und die revertierte Substanz liefern.

Die Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren (auch Schwefelsäure) auf Arylhydroxylamine;

von *Eug. Bamberger.*

[Aus dem analyt.-chem. Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums zu Zürich.]

(Eingelaufen am 30. November 1924.)

Das Folgende enthält die experimentellen Belege zu der Mitteilung dieser Annalen **424**, 297—321 (1921), in der die theoretische Seite der Ergebnisse erörtert ist (309—319; vgl. auch 278—296). Von der Zusammenfassung der qualitativen und quantitativen Resultate jedes Versuchs wird abgesehen, da sie dort (297—309) zu finden ist. Auch die Einwirkung von

Digitized by Google

Chlor- und Bromwasserstoff auf m-Tolylhydroxylamin wird nicht mehr behandelt, da sie aus bestimmtem Grund schon früher[1]) Gegenstand besonderer Mitteilung war.

Phenylhydroxylamin.[2])

Phenylhydroxylamin + konz. HCl.[3])

60 g der Base werden unter Eiskühlung langsam in 350 g bei 0° gesättigter Säure eingetragen. Hellgelbe (nicht wie beim Erhitzen mit *verdünnter* Säure violette) Färbung. Die nach vier Wochen abgesaugten und mit Äther gewaschenen Krystalle (28 g; Filtrat = B) werden nach Zusatz von 100 ccm n-H_2SO_4 der Dampfdestillation unterworfen (Rückstand K), wobei 11 g Öl übergehen. Man löst es in konz. HCl, filtriert von 0,2 g *Azoxybenzol* ab, verdünnt mit H_2O [Spuren einer Fällung; Trichloranilin (?)], alkalisiert nach der Filtration, äthert aus und destilliert den mit 100 ccm n-H_2SO_4 versetzten Extraktrückstand

[1]) B. **35**, 3697 (1902); **57**, 2088 (1924). Einwirkung von FH auf Ph.NH(OH). A. **424**, 299 (1921).

[2]) Bearbeitet von K. Blaskopf („Zur Kenntnis des β-Phenylhyroxylamins". Zürich 1895. Vorgelegt der Fakultät in Basel). — E. Hindermann (Zur Kenntnis des β-Phenylhydroxylamins". Zürich 1897). — L Ter-Sarkissjanz, „Zur Kenntnis des m-Tolylhydroxylamins und β-Phenylhydroxylamins". Zürich 1899. Vorgelegt der Fakultät in Basel. — E. W. Devas, Zur Kenntnis des p-Chlor-p-Brom und β-Phenylhydroxylamins". Zürich 1900.

1894 (B. **27**, 1348) erhielt ich bei einem Reagensglasversuch aus dem damals noch sehr kostbaren Nitrosobenzol und konz. HCl neben dem Hauptprodukt Dichlorazoxybenzol „in sehr geringer Menge ... eine Lösung, in der — den Reaktionen nach (a. a. O. 1349, Note 2) — das öfters gesuchte β-Phenylhydroxylamin vorlag". Genauere, später mit Büsdorf u. Szolayski ausgeführte Untersuchungen [B. **32**, 210 (1899); dort auch Näheres über das Wesen der Reaktion] haben gezeigt, daß obige Lösung nicht $C_6H_5 \cdot NH(OH)$, sondern p-$Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot OH$ enthielt. Letzteres also ist der zuerst (in gelöster Form) aufgefundene Vertreter der Arylhydroxylamine. In der gleichen Arbeit [B. **27**, 1348 (1894)] wurde dann auch das $Ph \cdot NH \cdot OH$ selbst entdeckt, als $Ph \cdot NO$ und dann $Ph \cdot NO_2$ mit Zn + H_2SO_4 und schließlich mit Zinkstaub und Wasser reduziert wurden; s. a. A. **390**, 131, Note 3 (1912).

[3]) Exp. Beleg zu A. **424**, 297, sub I, 1 u. 2. Parallele zu 252, Tabelle B, IV, 1a; vgl. auch 311 und eine unveröffentlichte Mitteilung „Zur Kenntnis des Phenylazids". Über die Einwirkung kochender verdünnter HCl vgl. a. a. O. 297, 298. — Theoretisches über Bildung kerngechlorter Amine bei Reduktion von Nitroarylen in Gegenwart von HCl s. A. **424**, 315, Note 2 (1921).

Digitized by Google

(10,1 g) mit Dampf. Von den 3 Kondensaten wird das letzte nochmals der gleichen Behandlung unterzogen und der mit Äther gesammelte Inhalt der Destillate trocken destilliert. Siedep. 200—210°. Durch Umkrystallisieren der Acetylierungsprodukte jeder Fraktion (aus verd. Essigsäure) erhält man sowohl reines *o-Chloracetanilid* (Schmelzp. 87—88°)[1] (Ber. Cl 20,94. Gef. 20,62) als *Dichloracetanilid* $\overset{1}{N}H_2.\overset{2}{C}l.\overset{4}{C}l$ (0,2 g, Schmelzp. 144,5 bis 145°), dem in den letzten Dampfkondensaten angereicherten Dichloranilin entstammend.

„K" wird von sehr wenig Harz filtriert, rasch nach dem Alkalisieren ausgeäthert, mit CO_2 gesättigt und wieder ausgeäthert. Von den zwei Extrakten ergibt das erste 7,5 g *p-Chloranilin* (Schmelzp. 71°), das zweite wenig schwarze Substanz, deren wäßrige Lösung die Eisenreaktion des *o-Aminophenols* zeigt.

„B" wird systematisch — als solches, nach Zufügung überschüssiger Ätzlauge und nach Durchleiten von CO_2 — ausgeäthert. Extraktrückstände I, II, III. I (0,3 g Öl) scheint außer etwas Harz und Spuren von Trichloranilin (?) nur unreines Dichloranilin zu enthalten (0,05 g, Schmelzp. 55—60°); III (äußert wenig) o-Aminophenol der Reaktion nach (vgl. oben). II, 40 g ölige Krystalle, ergibt bei der Dampfdestillation aus saurer Lösung (100 ccm n-H_2SO_4) im Rückstand 18 g *p-Chloranilin*, während sich 9 g Öl, dann 9,9 g Krystalle verflüchtigen. Abermalige Dampfdestillation unter Zusatz von 50 ccm 2n-H_2SO_4 liefert *p-Chloranilin*, nicht übergehend, und o-Chlor- nebst Dichloranilin im Kondensat. Durch trockne Destillation (Siedepunkt 210—215°, 5,1 g und 215—240°, 0,8 g), nachfolgende Acetylierung jeder Fraktion und schließliches Umkrystallisieren wurden beide Basen als Acetylabkömmlinge in reinem Zustand isoliert.

Auch bei längerem Erhitzen von Ph.NH(OH) mit Aceton und wasserfreiem Chlorzink auf 100° entsteht neben Azoxy- und Azobenzol p-Chloranilin[2] (und wohl noch andere Basen).

[1] Wenn nichts Besonderes angegeben ist, sind die Schmelzpunkte stets auf Konstanz geprüft.

[2] Vgl. die S. 298, Note 2 zitierte Dissertation von Hindermann, S. 94 (1897). Das gesuchte Kondensationsprodukt wurde 1907 (B. 40, 2237, Note) dargestellt, aber nicht mehr untersucht.

Digitized by Google

Bei Elektroreduktion von (in HCl suspendiertem) Nitrobenzol erhielt Löb p- und o-Chloranilin.[1]) Über ihre accessorische Bildung aus Ph.NH(OH) und alkoholischer HCl berichten Bamberger und Lagutt.[2])

Phenylhydroxylamin und konz. BrH.[3])

60 g der Base werden (in drei Portionen) unter Kühlung in 520 g bei 0° gesättigte Säure eingetragen und der nach dreiwöchentlichem Stehen bei 4—5° ausgeschiedene Brei abgesaugt. Man setzt die Krystalle strömendem Dampf aus (zwei Fraktionen mit 22,3 bzw. 32 g Öl); das Filtrat ebenfalls, nachdem es mit drei Raumteilen Wasser verdünnt ist (7,7 g Öl). Bläst man durch diese 22,3 g und 7,7 g nach Zusatz von 1,5 Mol. 2n-HCl (150—200 ccm Flüssigkeit) Wasserdampf, so gehen 4,6 g reines *o-Bromanilin* über (Schmelzp. 30—31,5°; ebenso Kontrollpräparat und Gemisch). (C_6H_6NBr. Ber. Br 46,51. Gef. 46,67).

Nach dem Alkalisieren verflüchtigt sich *p-Bromanilin*, das nach Entfernung anhaftenden Öls bei 63—63,5° schmilzt (Ber. Br 46,51. Gef. 46,44.)

Jene aus dem ersten Dampfkondensat stammenden 32 g erstarren auf Einsaat eines Splitters *p-Bromanilin*; Schmelzpunkt nach der Entölung auf Ton 63°. Wenn bei längerem Stehen keine Krystalle mehr anschießen, schickt man durch die öligen Teile — zuerst nach Zusatz sehr verdünnter H_2SO_4 (Kondensat S), dann von NaOH — einen Dampfstrom. Aus S (3 g) erhält man (entölte) Krystalle vom Schmelzp. 79,5° (ebenso Kontrollpräparat und Gemisch), die sich als *2,4-Dibrom-1-anilin* erweisen; das vom Ton absorbierte Öl gibt bei der Dampffraktionierung 1,4 g *Dibromanilin* (letzte Fraktion) und 0,7 g *o-Bromanilin* (erste Fraktion).

Was auch jetzt noch flüssig bleibt, wird durch systematisch fortgesetzte Destillation mit Wasserdampf zerlegt. Aus den jedesmal zuerst übergehenden Teilen, die die Chlorkalkreaktion des *Anilins* typisch zeigen, gewinnt man diese Base in Form von reinem *Acetanilid* (Schmelzp. 113—114°). Nachdem aus den andern Destillaten noch Krystalle von *Dibromanilin* abgeson-

[1]) B. 29, 1894 (1896). [2]) B. 31, 1503 (1898).

[3]) Exp. Beleg zu A. 424, 298, sub II. Einwirkung siedender, verdünnter BrH a. a. O. 298, sub II, 1.

Digitized by Google

dert sind, wird aus den übrigen Ölen durch Abblasen mit Dampf erst aus H_2SO_4-haltiger, dann aus alkalischer Lösung sowohl letztere als *p-Bromanilin* und ein Öl erhalten, das die Chlorkalkreaktion des Anilins zeigt.

Phenylhydroxylamin und JH.[1])

Die Lösung von 3 g der Base in 8 ccm rauchender Säure + 42 H_2O (Leuchtgasatmosphäre) schied, allmählich zum Sieden gebracht, ein dunkelbraunes, zu schwarzen, metallisch glänzenden Blättchen erstarrendes Öl aus; ob die (auf Ton) in wenigen Minuten verschmierenden Krystalle außer Jod auch Jodanilin enthalten, müßte durch Wiederholung des Versuchs in größerem Maßstab festgestellt werden. Das Filtrat wurde nach Entfernung des Jods mit H_2SO_3 auf neutrale, basische und amphotere Stoffe verarbeitet und so *Azoxybenzol*, *Anilin* und winzige Mengen eines Salzes erhalten, dessen wäßrige Lösung die Reaktionen des *p-Aminophenols* zeigt. Im wesentlichen also Spaltung[2]) in Anilin und Azoxybenzol.

Trägt man die Base (5 g) in bei 0° gesättigte JH (40 ccm) langsam ein — trotz starker Kühlung verkohlte ein Teil — so erhält man außer Jod und Harz nur *Anilin*. Zur Hauptsache also Reduktion.

o-Tolylhydroxylamin.[3])

o-Tolylhydroxylamin und konz. HCl.[4])

(Bearbeitet mit Jos. de Werra.[5])

30 g Base werden in 250 ccm bei 0° gesättigte Säure langsam eingetragen; Temperatur nicht über — 4°. Nach vier Wochen (Winterkälte) werden 23 g eines Salzes abgesaugt und dies — ebenso wie das auf die Hälfte eingeengte und mit etwas Wasser verdünnte Filtrat F — mit Äther ausgezogen, der *Azoxytoluol* $(\overset{2.2'}{CH_3})_2(\overset{1}{N_2}O)$ [0,2—0,3 g; Schmelzp.[6]) 59—60°] und ein

[1]) Exp. Beleg zu A. **424**, 299, sub III.

[2]) B. **33**, 114, 120, 272, 3605, Note, 3623, 3635 (1900); **35**, 125, 1609 (1902); **34**, 242 (1901); **30**, 2278 (1897). Vgl. auch A. **424**, 313 (1921).

[3]) Orientierende Versuche mit verdünnter HCl und HBr. Vgl. A. **424**, 300, Note (1921).

[4]) Exp. Beleg zu A. **424**, 299 sub V; vgl. auch 255, VII, 1. Parallele zu 255, VII, 1a, ausführlich bei Bamberger u. Cadgène, „Einwirkung von HCl und HBr auf Tolylazid $(\overset{1}{CH_3}.\overset{2}{N_3})$ und Xylylazid $(\overset{1}{CH_3}.\overset{5}{CH_3}.\overset{2}{N_3})$; unveröffentlicht.

[5]) Diss. Zürich 1902, S. 77—93.

[6]) Alle Schmelzpunktsangaben beziehen sich auf „abgekürzte" Thermometer.

Digitized by Google

in verdünnter HCl lösliches Öl „B" aufnimmt; es wird aus „F" durch Alkalisieren und Abblasen mit Dampf erhalten (3,2 g vgl. unten). Der winzige Rückstand der Dampfdestillation enthält den Reaktionen nach *Aminokresol* $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}H_2.\overset{5}{O}H$.

Die aus obigem Salz in Freiheit gesetzte Base scheidet, mit Dampf übergetrieben (18,3 g), auf Zusatz verdünnter Salzsäure zum Destillat ein Chlorhydrat ab, das nach dem Durchschütteln mit Äther in die Base A (6,9 g) verwandelt wird; das Filtrat gibt bei gleicher Behandlung A_1 (10,3 g). Vakuumdestillation:

A	Bad	Siedepunkt	Druck	Gewicht
I	160—163°	124—125°	19 mm	6,4 g
II	160—163°	125°	19 „	2—3 Tr.
A_1				
I	160°	121°	16 „	9,1 g
II	160°	122°	16 „	0,2 g

A erstarrt bald fast völlig und schmilzt, auf gekühltem Ton (T) entölt, bei 30—31° (0,4 g); ebenso A_1, nachdem es auf 0° abgekühlt und über das Chlorhydrat gereinigt ist (4,9 g). Chlorhydrat, Nitrat und besonders Sulfat sind in kaltem Wasser schwer löslich. Die Base ist identisch mit dem *Chlortoluidin*[1]) $\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}H_2.\overset{5}{C}l$. Analyse der Acetylverbindung: ($C_9H_{10}.NOCl$. Ber. Cl 19,34. Gef. 19,81).

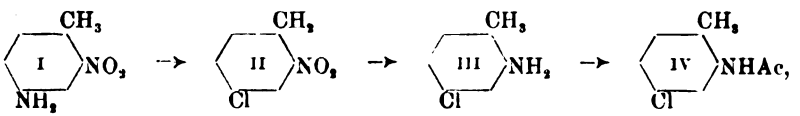
Schmelzp. 143,5—144° (Lellmann und Klotz 140°).

Die aus dem Filtrat des Chlorhydrats bei der Reinigung zurückgewonnene Base (2,2 g), der Toninhalt und der Nachlauf A_{II} und $A_{1\,II}$ geben bei gemeinsamer Acetylierung neben weiteren Mengen obigen Chloracettoluids beim Eindampfen der Krystallisationsmutterlaugen ein Gemenge (Schmelzp. 80—100°), in dem vermutlich $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}HAc.\overset{5}{C}l$ und $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}HAc.\overset{4}{C}l$ vorhanden sind (vgl. unten).

[1]) Lellmann u. Klotz, A. 231, 318 (1885). Identisch auch mit dem von Bamberger und Cadgène aus o-Tolylazid und HCl erhaltenen Chlortoluidin. Vgl. oben S. 301, Note 4 und die Dissertation von Cadgène. Zürich, s. S. 311, Note 4.

Digitized by Google

„B" geht bei der Destillation (20 mm Druck) zwischen 115 und 126° über. Das Destillat (2,4 g) gibt nach Zusatz von 40 ccm 2n-H_2SO_4 an strömenden Dampf 0,3 g Öl (B_1), dann — nach dem Alkalisieren — 1,7 g Öl (B_2) ab. Aus B_1 erhält man eine (nach der Krystallisation aus Wasser) bei 165—165,5° schmelzende Acetylverbindung, die sich identisch erweist mit Bamberger-Cadgènes[1]) *N-Acetyl-Chlortoluidin* $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}HAc.\overset{3}{Cl}$. Die Acetylverbindung von B_2 (rein 0,19 g) schmilzt, aus Wasser oder Ligroin krystallisiert, bei 139 bis 139,5°.[2]) ($C_9H_{10}.NOCl$. Ber. Cl 19,34. Gef. 19,43), die Base selbst bei 26—26,5° (ungeprüftes Thermometer). Da der Schmelzpunkt des Acetylderivats mit dem des $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}HAc.\overset{4}{Cl}$ von H. Goldschmidt und Hönig[3]) (130—131°) nicht ganz übereinstimmt, führten wir eine Synthese des Chlortoluidins $\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}H_2.\overset{4}{Cl}$ und seiner Acetylverbindung aus:



durch welche die Identität von III und IV mit unsern Präparaten (Schmelzp. 26—26,5° bzw. 139—139,5°) bewiesen wurde. Die Angabe von G. und H. ist daher ein wenig zu ändern.

$C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}O_2.\overset{4}{N}H_2$ (*I*) → $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}O_2.\overset{4}{C}l$ (*II*). Die Lösung des Diazoniumsalzes von Nitrotoluidin (I, Schmelzp. 77,5°) wird in eine fast zum Sieden erhitzte Cuprochloridlösung eingetragen und das Nitrochlortoluol (II) durch Dampfdestillation gereinigt. Schmelzp. 43—44°. Ausbeute 12 g.

$C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}O_2.\overset{4}{C}l$ (*II*) → $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}H_2.\overset{4}{C}l$ (*III*). 10,5 g von II werden mit 60 ccm konz. HCl und 30 g Zinngranalien auf dem Wasserbad erst schwach, dann stärker erhitzt. Aus der alkalisierten Lösung führt ein Dampfstrom 8,5 g Chlortoluidin mit sich, das mit 2n-HCl in das schwer lösliche Chlorhydrat (8,5 g rein) verwandelt wird. Die daraus mit siedendem Eisessig, Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat dargestellte Acetylverbindung und ebenso das entsprechende Chlortoluidin (III) schmelzen

[1]) Vgl. S. 301, Note 4.

[2]) Die aus den Mutterlaugen erhaltenen Krystalle wurden mit obigem Gemenge vom Schmelzp. 80—100° vereinigt.

[3]) B. 19, 2441 (1886).

Digitized by Google

genau wie obige aus o-$C_6H_4(^1CH_3).(^2NH(OH))$ und HCl dargestellten Präparate und die Gemische bei 139—139,5° bzw. 26—26,5°.[1])

Da der Schmelzpunkt des isomeren Acetylderivats[2])

$$C_6H_3(^1CH_3).(^2NHAc).(^6Cl)$$

bei 136°, also nahe, und zwar zwischen dem von G. und H. und dem von uns gefundenen liegt, so vervollständigten und befestigten Frl. Gawrilowa und ich den Strukturbeweis von III, indem wir sowohl das aus o-Tolylhydroxylamin, als das synthetisch erhaltene Chloracettoluid zur Carbonsäure oxydierten, diese verseiften und decarboxylierten — beide Vorgänge spielten sich gleichzeitig ab — und die Identität des Zwischen- und Endprodukts (m-Chlortoluidin) feststellten:

$C_6H_3(^1CH_3).(^2NHAc).(^4Cl)$ (IV) (aus $C_6H_4(^1CH_3).(^2NH.OH)$ und synthetisch)
$\dashrightarrow (^1COOH).(^2NHAc).(^4Cl)$ (V) $\longrightarrow$ $(^1COOH).(^2NH_2).(^4Cl)$ [VI] $\dashrightarrow$ $(^2NH_2).(^4Cl)$ (VII).

IV $\dashrightarrow$ *V.* 3 g von IV (aus $C_6H_4(^1CH_3).(^2NH.OH)$ + HCl) suspendiert in einer 80—90° warmen Lösung von 6,6 g $MgSO_4$ + aq. in 300 H_2O wurden mit gepulvertem $KMnO_4$ versetzt, bis das Violett selbst nach $^3/_4$ Stunden nicht mehr verschwand und aus dem eingeengten und abgekühlten Braunsteinfiltrat eine weiße Säure gefällt, die nach der Krystallisation aus heißem Alkohol bei 216—216,5° (Vorbad 195°) schmilzt. Seideglänzende Nadeln, in kochendem Alkohol sehr leicht, in Wasser und Benzol, selbst kochendem, schwer löslich.

V $\longrightarrow$ *(VI)* $\dashrightarrow$ *VII.* 0,5 g von V und 3 ccm konz. HCl wurden 2,5 Stunden auf 165—170° erhitzt. In dem unter Druck sich öffnenden Rohr war das Chlorhydrat des *m-Chloranilins* (0,4 g) auskrystallisiert. Schmelzp. 221,5—222,5°. Schmelzpunkt der Acetylverbindung 72,5°, ebenso der eines käuflichen Präparats und der des Gemisches.

o-Tolylhydroxylamin und konz. HBr.[3])

(Bearbeitet mit J. de Werra).[4])

26 g der Base werden in 210 ccm bei 0° gesättigte Säure langsam eingetragen (Temperatur nie über − 5°), die nach einem Monat (Winterkälte) ausgeschiedenen 26 g von der Lösung „L" getrennt, in verdünnter HCl gelöst und die ausgeätherte Lösung (Extrakt A) nach dem Alkalisieren

---

[1]) Auch hier ungeprüftes Thermometer.
[2]) B. **20**, 2417 (1887).
[3]) Exp. Beleg zu A. **424**, 300 sub V, 2.
[4]) Dissertation S. 93—106.

Digitized by Google

mit Dampf behandelt (Rückstand R). Das mit Äther gesammelte Öl (11,7 g) erstarrte allmählich. Die Krystalle (9,4 g) — von Öligem (1,8 g = F) durch Absaugen, zuletzt auf Ton, befreit — erweisen sich nach dem Umlösen aus Gasolin als *Bromtoluidin* $\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}H_2.\overset{5}{B}r$ vom Schmelzp. 58—59°. (C_7H_8NBr. Ber. Br. 43,01. Gef. 43,54.) Schmelzpunkt des Acetylderivats 159—160°.[1]) Mehr davon erhält man, wenn der Extraktrückstand von „A" mit 20 ccm 2n-HCl digeriert, von 3,5 g Ungelöstem (U) abfiltriert und nach dem Alkalisieren mit Dampf behandelt wird; die übergehende Base (2,5 g), mit F vereinigt, erstarrt in der Kältemischung und ist, auf Ton gepreßt, rein (1,5 g). Was auch jetzt noch flüssig bleibt, gibt nach Zugabe von 30 ccm 2n-HCl an Dampf 0,8 g einer schwachen Base H ab (Schmelzp. 43—47°), während nach dem Alkalisieren noch 1,8 g obigen Bromtoluidins übergehen. Bei der Extraktion von „U" mit Gasolin geht *o-Azoxytoluol* in Lösung und es hinterbleibt ein Chlorhydrat, aus dem wiederum die schwache Base H (Schmelzpunkt 45—47°, 1,5 g) erhältlich ist. Weitere Mengen finden sich in „L". Man erwärmt es schwach auf dem Wasserbad, zieht mit Äther aus (H_2O-Schicht = W) und leitet Chlorwasserstoff ein. Das ausfallende Salz gibt, mit Lauge zerlegt, bei der Dampfdestillation noch 1,4 g H vom Schmelzpunkt 45—46°. Die vereinigten „H" (4,3 g) stellen nach der Krystallisation aus Gasolin reines *Dibromtoluidin*[2]) $\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}H_2.\overset{3}{B}r.\overset{5}{B}r$ (Schmelzp. 48,5°) dar, mit dem es ebenso wie das Acetylderivat vom Schmelzp. 205—205,5° direkt (auch durch Mischen) identifiziert wurde (3,7 g rein). ($C_7H_7NBr_2$. Ber. Br 60,6. Gef. 61,02.)

Beim Abblasen der alkalischen Schicht „W" mit Dampf verflüchtigt sich außer leicht erstarrendem *Dibromtoluidin* (0,6 g) ein Gemisch öliger Basen (10,8 g; Rückstand R'), aus dem durch Acetylierung 0,4 g *Bromacettoluid* $\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}HAc.\overset{5}{B}r$ und reines (bromfreies) *o-Acettoluid* (110—110,5°, 0,12 g) herausgearbeitet wurden, indem man die ligroinischen und wäßrigen Krystallisationsmutterlaugen stufenweise eindampfte und die Krystallausschüsse oftmals umlöste. Zum weitaus überwiegenden Teil wurden sie nicht rein erhalten[3]) (Schmelzp. 90—105°); sie bestehen vermutlich aus o-Acettoluid, Bromacettoluid

$$\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}HAc.\overset{5}{B}r \text{ und dem Isomeren } \overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}HAc.\overset{3}{B}r \text{ (??).}$$

Aus „R" und „R'" ließ sich nach Beseitigung von sehr viel Harz lediglich ein brauner Anflug isolieren, dessen wäßrige Lösung die Reaktionen eines *p-Aminophenols* ($C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}H_2.\overset{5}{O}H$?) zeigt.

---

[1]) Wenn aus Ligroin krystallisierend; aus Alkohol 2—3° tiefer.

[2]) Wroblewski, sowie Nevile u. Winther.

[3]) Vgl. die Bemerkung A. 424, 298 (1921) am Schluß von II, die besonders für o-Toluidin gilt. Über Bildung von diesem und Dibromtoluidin ibid. 310—312, 318, 319.

Digitized by Google

p-Tolylhydroxylamin.[1])

(Bearbeitet mit Th. L'Orsa.[2])

Die Lösung von 20 g der Base in 100 ccm HCl (1:3) entwickelt beim Erhitzen bald den rasch verschwindenden Geruch des *Nitrosotoluols*[3]) (bisweilen grünliche Tropfen am Ende des Kühlers). Nach 20 Minuten filtriert man die durch Kochsalz zu vermehrende Ausscheidung I und äthert das Filtrat systematisch aus (Extraktrückstände II, III, IV). Nachdem I mit wenig kaltem Wasser gewaschen, mit heißem ausgelaugt (Filtrat Ia) und mit Natronlauge digeriert ist (Filtrat Ib, das zusammen mit II verarbeitet wird), hinterbleibt *Azoxytoluol* $(\overset{4,4'}{C}H_3)_2(\overset{1}{N}_2O)$. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren 70°. Nach dem Einengen (Tierkohle) setzt Ia die Chlorhydrate von *Chlortoluidin* $\overset{1}{C}H_3.\overset{4}{N}H_2.\overset{3}{C}l$ und *p-Toluidin* ab. Durch wiederholte, abgestufte Krystallisation läßt sich Chlortoluidin in den ersten Krystallisaten anreichern, aus denen es nach der Zerlegung mit Lauge in Form des Acetylderivats bei *langsamem*[4]) Verdunsten der alkoholischen Lösung rein erhalten wird. Schmelzpunkt 115°. Aus dem mit kochender, konz. HCl dargestellten Chlorhydrat gewinnt man die bei etwa 0° schmelzende Base und das Benzolderivat vom Schmelzp. 138°. ($C_{14}H_{12}NOCl$. Ber. N 5,7. Gef. 6.) Auch das schwer lösliche Nitrat läßt sich zur Trennung vom p-Toluidin benützen.

Dieses wird aus der Mutterlauge des „ersten Krystallisats" (vgl. oben) nach dem Alkalisieren durch fraktionierte Dampfdestillation rein (chlorfrei) erhalten. Schmelzp. 45°.

---

[1]) Exp. Beleg zu A. 424, 302, sub VII.

[2]) Diss. „Zur Kenntnis des p-Tolylhydroxylamins". Zürich 1896. Einen Orientierungsversuch, bei dem das Chlortoluidin isoliert wurde, führte ich schon 1894 aus. Vgl. Vierteljahrsschrift d. naturforsch. Ges. in Zürich 41, 180 (1896).

[3]) Vgl. A. 424, 307, sub XI, 3.

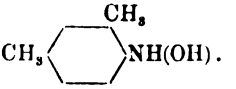
[4]) Ohne diese Maßnahme schmolz das Acetylderivat scheinbar konstant bei 95,5° und enthielt 17 Proc. Cl statt 18,8. Wir fanden den Schmelzpunkt bei 115°, Lellmann u. Klotz [A. 231, 310 (1885)] ebenso; Lellmann [B. 24, 411 (1891)] bei 118°. Wir erhärteten die Identität durch direkten Vergleich.

Digitized by Google

II, ein wenig nach Kresol riechendes Öl, dessen wäßrige Lösung durch Ferrichlorid gebläut wird, ist augenscheinlich ein Gemenge von p-Kresol und Chlor-p-kresol, von dem nur letzteres als Benzoylderivat unter Anwendung der Schotten-Baumannschen Methode rein erhalten wurde — auch nur dann, als man die eisessigsaure Lösung langsamer Verdunstung überließ. Die bei 66° schmelzenden Nadeln zeigten sich identisch mit einer von Dr. Schall (Zürich 1895) geschenkten Probe von *Benzoylchlorkresol* $CH_3^{1}.Cl^{3}.O^{4}COC_6H_5$).

III enthält *Ammoniak*, p-Toluidin und obiges Chlortoluidin, die nach der Dampfdestillation rein abgeschieden wurden, ersteres direkt, das letztere nach der Reinigung über das Nitrat.

Sollte IV (ganz wenig Öl) *Aminokresol* $CH_3^{1}.NH_2^{3}.OH^{6}$ enthalten, was den Farb- und Geruchsreaktionen nach der Fall zu sein scheint, so entsteht es offenbar auf grundsätzlich gleiche Art wie Toluhydrochinon aus p-Tolylhydroxylamin und H_2SO_4.[1])

1,3,4-Xylylhydroxylamin[2]) 

Xylylhydroxylamin und konz. HCl.

(Bearbeitet mit Erneste Cadgène.[3])

85 g der Base werden in kleinen Portionen bei — 4° unter Rühren in 700 ccm Säure eingetragen, die nach 2 Wochen (bei 0°) breiartig ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt (72 g, Mutterlauge = M) und in 250 ccm heißem Wasser gelöst, wobei 3 g halbfestes, mit a_1 zu vereinigendes Öl zurückbleibt. Beim Erkalten krystallisieren 17 g (K), deren Filtrat oft (40mal) mit Äther extrahiert wird; beim Durchleiten von trocknem Chlorwasserstoff durch das Extrakt fallen 17,3 g weißer Krystalle K_1) aus (Filtrat = a_1). Die wäßrige, vom gelösten Äther befreite und mit 15 ccm 2n-HCl versetzte Schicht gibt an strömenden Dampf ein bald zu Nadeln vom Schmelzp. 38—39° erstarrendes Öl (7,5 g), nach dem Alkalisieren Blättchen (8 g,

[1]) A. 390, 163 und dortige Zitate (1912).

[2]) Exp. Beleg zu A. 424, 303, sub VIII 1; vgl. auch 277, Tabelle B, sub XXI, 1. Parallele zu XXI, 1a, S. 278. Vgl. auch oben S. 301, Note 4 die unveröffentlichte Mitteilung von Bamberger und Cadgène über Tolyl- und Xylylazid.

[3]) Diss. „Zur Kenntnis des asymmetr. m-Xylylhydroxylamins, Xylyldiazoimids, o-Tolyldiazoimids. — Über 2—4-Dimethylchinol." Zürich 1903. Auch der folgende BrH-Versuch ist mit diesem bearbeitet.

Digitized by Google

Schmelzp. 80—83°) ab, die anfangs (auf Ton zu entfernendes) Öl mitführen. Das mit Äther (Extrakt a_2) gewaschene K sondert beim Alkalisieren seiner wäßrigen Lösung bei 80—83° schmelzende Blättchen (13,5 g), die Lösung von K_1 Krystalle vom Schmelzp. 37—39° ab (13 g). Beim Abkühlen der auf die Hälfte eingeengten „Mutterlauge M" fallen Krystalle (K_2) aus, deren mit 15 ccm konz. HCl versetztes und oft (10mal) ausgeäthertes Filtrat (Extrakt a_3) mit konz. Ätzlauge eben alkalisiert und mit 25 ccm 2n-HCl wieder angesäuert wird. Sendet man strömenden Dampf durch die saure Lösung, so verflüchtigen sich 4 g einer Base vom Schmelzp. 38—39°, nach dem Alkalisieren (*Ammoniakgeruch*) 0,5 g vom Schmelzp. 80—85°. K_2 wird nach der Extraktion mit Äther (der 3,3 g aufnimmt, Extrakt a_4) in 65 ccm 2n-HCl + 200 ccm heißem Wasser gelöst und so lange (wiederholte Abstumpfung mit Lauge) mit Dampf abgeblasen, als rasch zu Krystallen vom Schmelzp. 37—39° erstarrende Öltropfen (6,4 g) übergehen; bei fortgesetzter Destillation der nun alkalisierten Lösung folgen Krystalle vom Schmelzp. 80—82° (5,6 g). Der mit Äther gesammelte Inhalt der Filtrate aller aus saurer und alkalischer Lösung stammender Kondensate (3,3 g Öl) wird abermals erst nach Zusatz von 20 ccm 2n-HCl, dann von Natronlauge der Dampfbehandlung unterworfen und wiederum die Basen von den Schmelzp. 37—39° bzw. 82° (nach der Entölung) gewonnen, die sich bei gleichartiger Behandlung der Tonstücke noch vermehren. Die zwischen 37 und 39° einerseits und zwischen 80 bis 85° andrerseits schmelzenden Krystalle werden gemeinsam umgelöst, die ersteren aus verdünntem Alkohol oder Gasolin, die andern aus kochendem Ligroin. Die schwächere, auch aus saurer Lösung reichlich mit Dampf übergehende Base bildet Nadeln vom Schmelzp. 40—41° und ist identisch mit dem von E. Bamberger und Cadgène aus $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{N}_3 + HCl$[1]) dargestellten *Chlorxylidin* $\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{N}H_2.\overset{5}{C}l$; auch die Acetylverbindungen wurden identisch befunden.

Die stärkere Base, permutterglänzende Blättchen vom Schmelzp. 98,5—99° (aus Ligroin), ist identisch mit dem *Chlor-*

[1]) Vgl. oben Note 2, S. 307.

Digitized by Google

xylidin $\overset{1}{CH_3}.\overset{3}{CH_3}.\overset{4}{NH_2}.\overset{6}{Cl}$ von Bamberger und Reber[1]) und von uns.[2]) Die Struktur beider ist früher durch Synthese ermittelt.

Die vereinten Ätherauszüge a_1, a_2, a_3, a_4 hinterlassen 7 g ölige Krystalle. Man entzieht ihnen mit verdünnter Salzsäure ganz wenig einer diazotierbaren Base (Xylidin $\overset{1}{CH_3}.\overset{3}{CH_3}.\overset{4}{NH_2}$?), verreibt sie mit Ätzlauge (*N*) und krystallisiert sie (4 g) nach der Entölung aus Gasolin um. Sie erweisen sich als *Azoxyxylol* $(\overset{1,3}{CH_3})_2(\overset{4}{N_2}O)$ (Schmelzp. 76—77°, ebenso der des Kontrollpräparats[3]) und des Gemisches), wie auch das abgesaugte, mit verdünnter Säure und Lauge gewaschene und durch längere, starke Abkühlung zum Erstarren gebrachte Öl.

„N" enthält 0,2 g eines dampfflüchtigen, chlorhaltigen Öls von starkem Phenolgeruch, dessen wäßrige Lösung durch verdünntes Ferrichlorid schwach graublau gefärbt wird — ähnlich wie *Xylenol* $\overset{1}{CH_3}.\overset{3}{CH_3}.\overset{4}{OH}$. Vielleicht liegt ein Gemisch von diesem und Chlorxylenol vor.

Xylylhydroxylamin $\overset{1}{CH_3}.\overset{3}{CH_3}.\overset{4}{NH}(OH)$ *und konz. BrH.*[4])

Man trägt 80 g der Base bei $-10°$ in 650 ccm bei 0° gesättigte Säure langsam in kleinen Mengen ein (sonst Verkohlung), zieht die nach 7 Wochen (an einem dunkeln, kühlen Ort) ausgeschiedenen Krystalle (136 g, Filtrat = M) mit Äther aus (Extrakt *a*) und treibt nach Zusatz von Ätzlauge mit Dampf ab (Rückstand R). Die ersten Fraktionen erstarren zum Teil, die folgenden ganz zu Krystallen (35 g) vom Schmelzp. 42—45°; das abgesaugte Öl wird mit dem Ätherextraktrückstand der filtrierten Kondensate vereinigt (12,9 g = O). Die Krystalle, nach dem Umlösen seideglänzende Nadeln von Schmelzp. 44—44,5°, sind *Bromxylidin* $\overset{1}{CH_3}.\overset{3}{CH_3}.\overset{4}{NH_2}.\overset{5}{Br}$, wie der direkte Vergleich mit einem Nölting schen Präparat zeigte.[5]) ($C_8H_{10}.NBr$. Ber. Br 40. Gef. 39,85.) Auch die Acetylverbindungen sind identisch. Die nämliche Base erhielten wir aus Xylylazid $\overset{1}{CH_3}.\overset{3}{CH_3}.\overset{4}{N_3}$ + HBr.[6])

[1]) B. **46**, 800 (1913). [2]) Vgl. Note 2, S. 307.

[3]) B. **33**, 3644 (1900).

[4]) Exp. Beleg zu A. **424**, 304, sub VIII, 2; vgl. auch S. 278, Tab. B, sub XXI, 2. Parallele zu XXI, 2a.

[5]) E. Fischer u. Windaus, B. **33**, 1971 (1900); Nölting, Braun, Thesmer, **34**, 2256 (1901).

[6]) Vgl. oben S. 301, Note 4.

Digitized by Google

Bei gleichartiger Verarbeitung von „M“ (entsprechendes Extrakt a_1) erhält man aus Fraktion I ein Öl (4 g, es kommt zu O), aus II wieder *Bromxylidin* (1,2 g, Schmelzp. 42°). Der Inhalt des Filtrates wird mit „O“ verarbeitet (0,3 g). Destillationsrückstand = E.

Die Lösung von „O“ (17,2 g) in 2n-HCl + 350 H_2O gibt an einen Dampfstrom noch 8,1 g *Bromxylidin* (Schmelzp. 44°), nach dem Alkalisieren ein Öl (7,5 g) ab, das durch abermalige Dampfdestillation erst aus saurer, dann alkalischer Lösung in dasselbe Bromxylidin (einige Krystalle) und *Xylidin* $\overset{1}{CH_3}.\overset{3}{CH_3}.\overset{4}{NH_2}$ zerlegbar ist; letzteres ist in Form des Acetylderivats rein (bromfrei) erhältlich. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren 128—129°. Der mit Phenylsenföl dargestellte Phenyl-Xylyl-thioharnstoff schmilzt bei 135°, wie ein aus käuflichem Xylidin hergestelltes Präparat und das Gemisch. (Seideglänzende Nadeln. $C_{15}H_{16}N_2S$. Ber. S 12,5. Gef. 12,74.) — Dem abfiltrierten Rückstand „R“, in dessen Filtrat Aminoxylenol nicht nachweisbar ist, entzieht kochende, verdünnte HCl wenig einer Base. Durch fraktionierte Extraktion mit kochendem Ligroin, mechanische Beseitigung von rotem Harz und Anfällen der Benzollösung mit Ligroin erhält man sie in schwach gelblichen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 222,5—223,5° (Vorbad 190°) (0,5 g). (Brom. 40,6 Proc. Ber. für $C_{10}H_8NBr$ 40 Proc.; für $C_{16}H_{17}NBr_2$ 41,7 Proc.). Wenig in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in kochendem (beim Abkühlen Blättchen), in kaltem Benzol wenig, in kochendem leicht löslich. Normale HCl löst in der Wärme leicht. Dieselbe Base ließ sich aus „E“ bei gleichartiger Verarbeitung isolieren (0,1 g).

Aus dem Rückstand der bei Reinigung des Bromxylidins abfallenden Mutterlaugen sind durch Umlösen aus verdünntem Alkohol aus den letzten Krystallisaten öldurchtränkte Krystalle (2 g) gewinnbar, die sich durch Abblasen aus saurer (16,5 ccm 2n-HCl + 40 H_2O), dann alkalischer Lösung in Bromxylidin einerseits und wenige Öltropfen andrerseits zerlegen lassen; diesen folgen plötzlich Krystalle (Schmelzp. 70°, 0,07 g). Fast bis zur Konstanz ungelöst, stellen sie atlasglänzende Nadeln dar, die mit einer von Nölting[1]) übersandten Probe von *Bromxylidin* $\overset{1}{CH_3}.\overset{3}{CH_3}.\overset{4}{NH_2}.\overset{6}{Br}$[2]) in allen

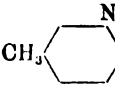
[1]) Nölting, Braun, Thesmar, B. **34**, 2252 (1901).

[2]) Dies tritt im Vergleich zum Isomeren ($\overset{4}{NH_2}.\overset{5}{Br}$) ganz in den Hintergrund im *Gegensatz* zum voranstehenden Versuch, bei dem die entsprechenden Chlorxylidine in ziemlich gleicher Menge auftreten und in *Übereinstimmung* zu den parallelen Xylylazid ($\overset{1}{CH_3}.\overset{3}{CH_3}.\overset{4}{N_3}$)-Versuchen. Vgl. A. **424**, 277, 278, sub XXI und 278, Note 2. — Xylidin ($\overset{1}{CH_3}.\overset{3}{CH_3}.\overset{4}{NH_2}$) wurde nur bei den BrH-, nicht bei den ClH-Versuchen in nennenswerten Mengen aufgefunden; auch dies gilt sowohl für $\overset{1}{CH_3}.\overset{3}{CH_3}.\overset{4}{NH(OH)}$, als für $\overset{1}{CH_3}.\overset{3}{CH_3}.\overset{4}{N_3}$; a. a. O. 277, 278. Erklärungsversuch S. 304, sub VIII, 2.

Digitized by Google

Eigenschaften genau übereinstimmen, so daß wir die Identität für fast sicher halten. Schmelzp. 97—99°; Nöltings 98,5—99°, Gemisch 97,5—99°.

In den Extrakten *a* und a_1 findet sich außer sehr wenig einer Säure *Axoxyxylol* (12,5 g, Schmelzp. 76—77°), teils direkt, teils durch längere Abkühlung des abgesaugten Öls isolierbar.

1,4,5-Xylylhydroxylamin  .

Xylylhydroxylamin und konz. HCl.[1])

(Bearbeitet mit Marie Baum.[2])

13 g der Base[3]) werden bei − 10° langsam in kleinen Portionen und unter starker Kühlung in 170 ccm bei 0° gesättigte Säure eingetragen. Das nach 7 Wochen (dunkler, kühler Ort, zeitweises Zerdrücken gröberer Teile) filtrierte und zur Entfernung etwa vorhandenen Azoxyxylols $(CH_3)_2{}^{1.4}{}_{3}(N_2O)$[4]) mit Äther ausgezogene Chlorhydrat (Filtrat F) wird durch Alkalisieren seiner angesäuerten und heiß von wenig Ungelöstem befreiten wäßrigen Lösung in die Base (8,5 g, Schmelzp. 92°) verwandelt (Ätherrückstand des Filtrats = S, 0,5 g). Sie erweist sich nach der Krystallisation bei direktem Vergleich als reines *Chlorxylidin* $CH_3{}^{1}.NH_2{}^{3}.CH_3{}^{4}.Cl{}^{6}$ vom Schmelzp. 92,5—93°.[5]) ($C_8H_{10}NCl$. Ber. Cl 22,83. Gef. 23,22.) Nicht nur das Nitrat, auch das Sulfat ist schwer löslich (Fällung aus der Lösung in verd. HCl durch H_2SO_4 oder Ammonsulfat). Der mit Phenylsenföl dargestellte *Chlorxylyl-phenyl-thioharnstoff* schmilzt bei 152—153°. Ätzlauge fällt aus „F" noch mehr der Base (1 g) in halbfester Form (Extraktrückstand des ausgeätherten Filtrats = C); nach dem Umlösen aus Ligroin ist sie rein (0,2—0,3 g). Was sich in diesem Mittel nicht löst, ferner der Rückstand der Ligroinmutterlauge, sowie C und S, werden nach Zusatz von 20 ccm 2n-HCl der Dampfdestillation unterworfen, die nach teilweiser Abstumpfung der Säure mittels 15 ccm 2n-Natronlauge nach 1,5 Stunden fortgesetzt und unter Hinzufügung überschüssiger Lauge zu Ende geführt wird (Destillate I, II, III).

Aus I erhält man wenig weiße Nadeln vom doppelten Schmelzp. 70 und 120°, *anscheinend* (?) ein Gemenge von *Mono- und Dichlorxylidin*, aus

---

[1]) Exp. Beleg zu A. **424**, 304, sub IX 1.

[2]) Diss. „Über p-Xylylhydroxylamin. Einige Beiträge zur Kenntnis des 1,2-Naphthalendiazooxyds." Zürich 1899. Auch der folgende Versuch ist mit Frl. Baum bearbeitet.

[3]) A. **316**, 289 (1901).

[4]) Das übrigens nicht bei 110—110,5° (Bamberger u. Rising, a.a.O. 290), sondern bei 111—112° schmilzt.

[5]) Jannasch, A. **176**, 59 (1875).

Digitized by Google

dem bei vorsichtigem Erhitzen bei 182° (nicht auf Konstanz geprüft) schmelzende Nädelchen absublimieren, erheblich schwerer in HCl löslich wie obiges Chlorxylidin. Wir würden sie als das (noch unbekannte) *Dichlorxylidin* $\overset{1}{CH_3}.\overset{3}{NH_2}.\overset{4}{CH_3}.\overset{2}{Cl}.\overset{6}{Cl}$ ansprechen (beim folgenden Versuch entsteht das entsprechende Dibromxylidin), wenn der Schmelzpunkt nicht so hoch läge. II ergibt wieder *Chlorxylidin* (0,6 g, fast rein), III dieses und — in seinen letzten ligroinischen Krystallisationsmutterlaugen — sehr wenig *Xylidin* $\overset{1}{CH_3}.\overset{3}{NH_2}.\overset{4}{CH_3}$, als Acetxylid (Schmelzp. 139°) isoliert. Auf Aminoxylenol wurde so wenig wie beim folgenden Versuch gefahndet.

1,4,5-Xylylhydroxylamin und konz. Br II.[1])

Wir verarbeiteten 11,2 g Base und 70 ccm bei 0° gesättigter Säure ganz wie beim vorigen Versuch. Die nach einigen Wochen abgeschiedenen Krystalle (19,2 g, Filtrat F) wurden ausgiebig mit Äther (W) gewaschen, in angesäuertem Wasser gelöst, von 0,2—0,3 *Dibromxylidin* (vgl. unten) abfiltriert und mit Lauge *Bromxylidin* $\overset{1}{CH_3}.\overset{3}{NH_2}.\overset{4}{CH_3}.\overset{6}{Br}$ (9,2 g)[2]) gefällt. Schmelzp. 94—94,5°. ($C_8H_{10}NBr$. Ber. Br. 40. Gef. 39,83, 40,1.) Aus der schwach salzsauren Lösung scheiden H_2SO_4 bzw. HNO_3 die betreffenden Salze ab. (Analyse des Sulfats. Ber. S 19,27. Gef. 18,9.) „F" wird als solches, dann nach teilweiser Abstumpfung der Säure, zuletzt nach Zusatz überschüssiger Ätzlauge, ausgeäthert. Extraktrückstände I, II, III.

I (0,7 g) ist nach der Krystallisation reines[3]) *Dibromxylidin*

$$\overset{1}{CH_3}.\overset{3}{NH_2}.\overset{4}{CH_3}.\overset{2}{Br}.\overset{6}{Br}$$

vom Schmelzp. 65°, dessen Formel übrigens zwar sehr wahrscheinlich, aber nicht bewiesen ist. II (1,1 g) ist, nach dem Umlösen aus Ligroin reines *Bromxylidin* (Schmelzp. 94—94,5°). III (2 g Öl) wird der abgestuften Dampfdestillation unterworfen, erst aus verschiedengradig saurer, dann aus alkalischer Lösung. Es geht Dibrom- und Monobromxylidin (starr), dann 0,6 g Öl über, enthaltend Bromxylidin und *Xylidin* $\overset{1}{CH_3}.\overset{3}{NH_2}.\overset{4}{CH_3}$, aus deren Gemenge nach der Acetylierung reines Acetxylid herausgearbeitet wurde (Schmelzp. 139°). — Zieht man „W" mit kochendem Wasser aus, so geht äußerst wenig *Bromxylidinbromhydrat* in Lösung, während (durch teilweises Verdunsten der Gasolinlösung rein erhältliches) *Dibromxylidin* (Schmelzp. 65°) hinterbleibt.

---

[1]) Exp. Beleg zu A. 424, 305, sub IX, 2.
[2]) E. Fischer u. Windaus, B. 33, 1975 (Schmelzp. 96°).
[3]) Nölting u. Kohn, B. 19, 142 (1886).

Digitized by Google

p-Chlorphenylhydroxylamin.[1])

(Bearbeitet von Ernst William Devas.[2])

p-Chlorphenylhydroxylamin und konz. HCl.

7 g der Base[3]) werden langsam in 70 ccm rauchender HCl bei 0° eingetragen. Nach 10 Wochen wird mit 100 gr. Wasser verdünnt und 5,3 g eines Pulvers abgesaugt (Filtrat B), das nach Zusatz von 2 n-H_2SO_4 durch Dampf zerlegt wird. Im filtrierten Rückstand (0,25 g) bleibt *4,4'-Dichlor-1-Azoxybenzol* [Schmelzpunkt[4]) nach der Krystallisation 155°], das Filtrat enthält ganz wenig *Anilin* (Chlorkalkreaktion) und *p-Chloranilin* (rein gegen 0,15 g. Schmelzp. 69,5°. C_6H_6NCl. Ber. Cl 27,84. Gef. 28,18.) Im Destillat sind 3,35 g Krystalle (Schmelzp. 54—55°) suspendiert, 0,22 g (Schmelzpunkt 50—60°) gelöst — reines *Dichloranilin* $\overset{1}{N}H_2.\overset{4}{C}l.\overset{2}{C}l$ (3,1 g, Schmelzp. 62,5°) nach dem Umlösen aus Alkohol. ($C_6H_5NCl_2$. Ber. Cl 43,83. Gef. 44.) Die aus der Mutterlauge isolierten Krystalle (Schmelzp. 43—45°), aus heißer, konz. HCl mit Wasser gefällt und aus Ligroin umkrystallisiert, sind *Trichloranilin*. Schmelzp. 76—77°. „B" wird systematisch ausgeäthert. Extraktrückstände I, II, III.

I (0,75 g gibt nach Zusatz verdünnter H_2SO_4 an strömenden Dampf 0,4 g *Trichloranilin* ab; die im Filtrat enthaltenen 0,1 g (Schmelzp. 40—50°) scheinen auch etwas *Dichloranilin* $\overset{1}{N}H_2.\overset{4}{C}l.\overset{2}{C}l$ zu enthalten. II (2 g) ergibt letzteres (fast 1,2 g, Schmelzp. 62°) bei gleicher Behandlung und nach dem Alkalisieren 0,4 g *p-Chloranilin* (Schmelzp. 69—70°). In III (0,1 g braunes Öl) war kein Aminophenol nachweisbar. Resultat bei Wiederholung mit bei 0° gesättigter (statt käuflicher, konz.) HCl: 4,75 g. Dichloranilin — 1,5 g Trichloranilin — äußerst wenig p-Chloranilin, 0,25 g Dichlorazoxybenzol und Harz. Also mehr Di- und viel weniger p-Chloranilin und Trichloranilin.

p-Chlorphenylhydroxylamin und konz. HBr.[5])

(Bearbeitet von E. W. Devas.[6])

Man trägt 12 g der Base langsam in 120 ccm bei 0° gesättigte Säure ein, verdünnt nach 4 Wochen mit dem doppelten Volum Wasser, filtriert

[1]) Beleg zu A. **424**, 305, sub X, 2. Parallele zu XII, 1a ibid. 262, wo aber mit *verdünnter* HCl gearbeitet wurde. Über die Einwirkung heißer, verdünnter und kalter benzolischer HCl vgl. ibid. 305, 306, sub X, 1 und 3. Dort ist nicht angegeben, daß auch beim Benzol-HCl-Versuch 0,05 g Trichloranilin (aus 3,5 g $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot OH$) isoliert wurden.

[2]) Vgl. die oben S. 298, Note 2, zitierte Diss. Zürich 1900.

[3]) B. **29**, 864 (1896). Diss. von W. Ham. Zürich 1904. Vierteljahrsschrift d. naturforsch. Ges. in Zürich **41**, 175 (1896).

[4]) B. **32**, 221 (1899). [5]) Exp. Beleg zu A. **424**, 306, sub X, 5.

[6]) Einwirkung verd. heißer BrH (20 ccm 48-proc. Säure + 40 H_2O) Vgl. A. **424**, 306, sub X, 4 (die Menge des Chlorbromanilins, dort nicht angegeben, beträgt 2 g; vgl. Diss. Devas, S. 27—30 und 41—45; oben S. 298, Note 2, zitiert).

Digitized by Google

16,2 g eines grauen Pulvers (Filtrat B) und bläst nach Zusatz von etwas verdünnter H_2SO_4 mit Dampf ab. Die im Kondensat suspendierten 7,5 g weißer Krystalle (Filtrat F) sind — in warmer, konz. HCl gelöst und aus der (filtrierten) Lösung mit 2 Raumteilen Wasser wieder gefällt (3 g, Schmelzp. 92°, Filtrat F') und aus Ligroin umkrystallisiert — reines, bei 95° schmelzendes *Dibromchloranilin* $\overset{1}{NH_2}.\overset{2}{Br}.\overset{4}{Cl}.\overset{6}{Br}$, mit dem sie direkt verglichen wurden.[1]) Aus F (enthaltend je 1 g) und F' fällt beim Alkalisieren ein Niederschlag aus, der, mit dem in Lösung bleibenden Rest vereinigt (4,3 g) und aus Ligroin umkrystallisiert, sich als *Chlorbromanilin* $\overset{1}{NH_2}.\overset{2}{Br}.\overset{4}{Cl}$ vom Schmelzp. 65° herausstellt.

$C_6H_5.NClBr$	Ber. Cl 17,22	Br 38,71
	Gef. „ 17,2	„ 38,34.

Schmelzpunkt des Acetylderivats[2]) 132,5—133°, ebenso der eines von uns (aus in H_2O suspendiertem p-Chloracetanilid und Brom) dargestellten Präparats und des Gemisches.

Außer diesen Basen fand man 0,3 g *Dichloraxoxybenzol* (Schmelzpunkt 155°).

„B" liefert bei systematischer Extraktion mit Äther die Extraktrückstände I, II, III.

I gibt an strömenden Dampf 0,45 g suspendiertes *Dibromchloranilin* (Schmelzpunkt nach einmaliger Krystallisation 93 statt 95°) und gegen 4 g im Kondenswasser gelöstes *Chlorbromanilin* ab (Schmelzpunkt nach der Reinigung 65°). II (4,1 g) ist durch Dampfdestillation erst aus saurer (100 ccm n-H_2SO_4), dann aus alkalischer Lösung in *Bromchloranilin* (2,9 g im Kondensat) und *p-Chloranilin* (1 g, im Rückstand) zerlegbar. Die wäßrige Lösung von III (minimal) färbt sich mit verdünntem Ferrichlorid violettrot (ein o-Aminophenol?).

p-Bromphenylhydroxylamin.

p-Bromphenylhydroxylamin und konz HCl.[3])

(Bearbeitet von E. W. Devas.[4])

Man trägt 11 g der Base langsam in 120 ccm bei 0° gesättigte Säure ein, fügt nach 2 Wochen das doppelte Volum Wasser hinzu und unterwirft

[1]) Hofmann, A. 53, 38 (1844).

[2]) Chattaway u. Orton stellten es aus $C_6H_4.\overset{1}{Cl}.\overset{4}{NBr}.Ac$ dar und fanden 137° [B. 33, 2397 (1900)]. Das von uns durch Verseifung mit konz. Kalilauge daraus bereitete Bromchloranilin schmolz wie das aus $C_6H_4.Cl.NH(OH)$ erhaltene und das Gemisch bei 65°.

[3]) Exp. Beleg zu A. 424, 307, sub XI, 2. Parallele (teilweise) zu E. Bamberger, „Einwirkung verd. HCl und H_2SO_4 auf p-Chlor- und p-Bromphenylazid" (unveröffentlicht). Über die Einwirkung *verdünnter* heißer HCl auf p-C_6H_4 Br.NH(OH) a. a. O. 307, sub XI, 1 und Diss. von Armand Stiegelmann, „Über Bromdiazobenzolsäure. — Über p-Bromphenylhydroxylamin. — Über Alphyl Nitrosokörper". Zürich 1896, S. 82—84.

[4]) Vgl. die oben S. 298, Note 2, zitierte Diss. S. 73—76.

Digitized by Google

das abgeschiedene Pulver (8,2 g, Filtrat = B) nach Zusatz von 100 ccm n-H_2SO_4 der Dampfdestillation (Rückstand R). Im Kondensat sind 4,3 g Krystalle suspendiert (A_1, Schmelzp. 50—55°), 0,75 g gelöst (A_2, Schmelzpunkt 60—65°). A_1 wird in heißer, konz. HCl gelöst und mit 2 Raumteilen Wasser gefällt (A_3, Schmelzp. 85°, 1,75 g); aus dem Filtrat werden mit Lauge 3 g (A_4, Schmelzp. 60—65°) abgeschieden. A_2 und A_4 sind nach dem Umlösen aus Ligroin reines, in verdünnter HCl lösliches *Bromchloranilin* $\overset{1}{NH_2}.\overset{4}{Br}.\overset{2}{Cl}$. Schmelzp. 69,5°, ebenso der eines Vergleichspräparats[1]) und der des Gemisches. (C_6H_5NCl. Ber. N 6,78. Gef. 6,86.) Auch die Acetylderivate und das Gemisch schmelzen gleich, bei 143°.[2])

A_3 erweist sich nach der Krystallisation bei direktem Vergleich identisch mit Fittig und Büchners *Dichlorbromanilin* $\overset{1}{NH_2}.\overset{2}{Cl}.\overset{6}{Cl}.\overset{4}{Br}$; wir finden den Schmelzpunkt bei beiden Präparaten und dem Gemisch bei 90°, F und B bei 93,5°.

Beim Filtrieren von „R" bleiben 0,15 g *4, 4'-Dibrom-1-azoxybenzol* zurück. Schmelzpunkt[3]) nach der Krystallisation aus Ligroin 168,5—169,5°. Hellgelbe, glänzende Nadeln, mit überhitztem Dampf (von 140°) merkbar flüchtig.

$C_{12}H_8N_2OBr_2$[4])	Ber. C 40,44	H 2,25	N 7,88	Br 44,91
	Gef. „ 40,28	„ 2,55	„ 8,10	„ 44,82.

Das alkalisierte Filtrat gibt an Äther 0,3 g *p-Bromanilin* ab (Schmelzpunkt nach der Krystallisation 63—63,5°). Aus „B" werden durch systematische Ätherextraktion die Auszüge I, II, III hergestellt. Der Rückstand von I (0,75 g, Schmelzp. 40—50°) enthält etwa 0,2 g, aus der Lösung in konz. HCl fällbares *Dibromchloranilin*, während sich aus dem Filtrat durch Lauge etwa 0,4 g *Bromchloranilin* abscheiden lassen. II hinterläßt 3,3 g (Schmelzp. 35—40°), die — mit 100 ccm n-H_2SO_4 versetzt — an einen Dampfstrom 1,55 g fast reines *Bromchloranilin* abgeben, während im Rückstand (1,4 g) ebenfalls fast reines *p-Bromanilin* nebst etwas *Anilin* (Chlorkalkreaktion) hinterbleiben. Der Inhalt von III (minimal) zeigt die am Schluß des vorigen Versuchs erwähnte Eisenreaktion.

---

[1]) Fittig u. Büchner, A. 188, 22 (1877).

[2]) Chattaway u. Orton, B. 33, 2398 (1900) finden den Schmelzpunkt der Base bei 73°, den des Acetylderivats bei 151°.

[3]) Werigo, A. 165, 168 (1873), 175°; Hofmann u. Geyger, B. 9, 519 (1876), 172°. Wir fanden obigen Schmelzpunkt von 168,5—169,5° auch bei einem synthet. Präparat. Vgl. Stiegelmann, Diss. 73, 81, 83, 84, 89, 92, 96, 97. Das nach W.s Vorschrift von uns dargestellte Präparat enthielt vielleicht (wie auch das von H. und G.) etwas Dibromazobenzol. Näheres darüber, sowie über Trennung von diesem und Dibromazoxybenzol bei Stiegelmann, Diss. 71—73 und 80, 81. Alle Schmelzpunktsangaben dieser Dissertation sind unkorrigiert.

[4]) Das Analysenpräparat war aus p-Bromphenylhydroxylamin und H_2SO_4 dargestellt. Stiegelmann, Diss. S. 77.

Digitized by Google

p-Bromphenylhydroxylamin und konz. BrH.[1])

(Bearbeitet von E. W. Devas.[2])

11 g der Base werden langsam in 100 g bei 0° gesättigte Säure unter Kühlung mit Eis eingetragen; nach 2 Wochen wird mit dem zweifachen Volum Wasser verdünnt und 16,5 g abfiltriert (Filtrat L). Man fügt 100 ccm n-H_2SO_4 hinzu, bläst mit Dampf ab (Rückstand R), nimmt die sich mit diesem verflüchtigenden 7,1 g (6,2 suspendiert, 0,9 gelöst) in heißer, konz. HCl auf und fällt mit dem doppelten Volum Wasser. 2,45 g (Schmelzp. 110 bis 115°), die nach der Krystallisation reines *Tribromanilin* $\overset{1}{NH_2}.\overset{2}{Br}.\overset{4}{Br}.\overset{6}{Br}$ vom Schmelzp 119° darstellen — als solches und als Acetylderivat (Schmelzpunkt 121°) mit Kontrollpräparaten identifiziert. Aus dem Filtrat scheiden Alkalien 3,6 g (nach dem Umlösen reines) *Dibromanilin* $\overset{1}{NH_2}.\overset{2}{Br}.\overset{4}{Br}$ vom Schmelzp. 79° ab.

$C_6H_5NBr_2$	Ber. N 5,62	Br 63,7
	Gef. „ 5,85	„ 63,68.

Das von etwas schwarzem Pulver filtrierte „R" liefert, alkalisiert und ausgeäthert, 1,8 g *p-Bromanilin* vom Schmelzp. 63°. (C_6H_6NBr. Ber. Br 46,5. Gef. 46,2.)

Aus den Extraktrückständen des ausgeätherten „L" erhält man: aus I (0,4 g, Schmelzp. 80—100°) 0,1 g *Tri-* und 0,2 g *Dibromanilin*, getrennt wie oben durch rauchende HCl; aus II (3,5 g, Schmelzp. 50—55°) etwa 1,9 g. *Dibromanilin* (aus n-schwefelsaurer Lösung mit Dampf übergehend) und 1 g *p-Bromanilin* nebst Spuren von *Anilin* (Chlorkalkreaktion), beide nach dem Alkalisieren im Kondensat; aus III einen Anflug, dessen wäßrige Lösung die oben erwähnte Eisenreaktion (eines o-Aminophenols ?) zeigt.

p-Chlor- und p-Bromphenylhydroxylamin und verd. H_2SO_4.

p-Chlorphenylhydroxylamin und verd. H_2SO_4.[3])

(Bearbeitet von E. W. Devas).[4])

10 g der Base und 100 ccm verdünnte Säure (1 : 5) werden 25 Minuten im CO_2-Strom auf 45—50° erwärmt und nach dem

---

[1]) Exp. Beleg zu A. 424, 308, sub XI, 4. Über die Einwirkung verdünnter Säure (30 ccm 49-proc. + 20 H_2O) bei 18°, zuletzt bei 45° s. a. O. 307, sub XI, 3 und die S. 314, Note 3, zitierte Diss. von Stiegelmann, S. 81, 82.

[2]) Diss. (zitiert S. 298, Note 2) S. 69—73.

[3]) Beleg zu A. 424, 261, sub XI, 1; Parallele zu ibid. 261, sub XI, 1a. Theoretisches ibid. 319 bis Schluß. Vgl. auch die oben S. 314, Note 3, zitierte unveröffentlichte Mitteilung von E. Bamberger.

[4]) Vgl. die oben S. 298, Note 2, zitierte Diss. S. 23—25.

Digitized by Google

Erkalten die aus fast reinem *4,4'-Dichlor-1-azoxybenzol* bestehenden Flocken (5,2 g) abfiltriert. ($C_{12}H_8N_2Cl_2$. Ber. Cl 26,59. Gef. 26,74). Systematische Ausätherung liefert die Extraktrückstände I, II, III. I (0,5 g, Schmelzp. 57—58°) ist nach der Krystallisation reines *Dichloranilin* $\overset{1}{N}H_2.Cl.\overset{2}{Cl}\overset{4}{Cl}$ (Schmelzp. 62,5°, Schmelzpunkt der Acetylverbindung 143°). II (1,3 g, Schmelzp. 62 bis 63°) nach der Dampfdestillation reines *p-Chloranilin*; im ersten Kondensat ist deutlich an der Chlorkalkreaktion *Anilin* nachweisbar, besonders stark bei nochmaliger Fraktionierung. III (0,1 g, schwarz) scheint nach der Eisenfärbung ein o-Aminophenol ($C_6H_3.\overset{1}{N}H_2.\overset{2}{O}H.\overset{4}{Cl}$?) zu enthalten (vgl. den folgenden Versuch).

p-Bromphenylhydroxylamin und verd. H_2SO_4.[1])

(Bearbeitet von Armand Stiegelmann.[2])

Ansatz (gleiche) Menge und Verarbeitung wie beim vorigen Versuch; bei Herstellung von Extrakt III (Amphoteres) wurde SO_2 statt CO_2 eingeleitet. Die abgesaugten Flocken (5 g) sind nach der Krystallisation reines *4,4'-Dibrom-1-Azoxybenzol.* I erweist sich nach der Krystallisation aus Wasser als *Dibromanilin* $\overset{1}{N}H_2.\overset{2}{Br}.\overset{4}{Br}$ (0,3 g rein), identisch mit einem durch Bromierung von Acetanilid und Verseifung dargestellten Präparat. Aus II wird durch Dampfdestillation *p-Bromanilin* (Schmelzp. 63°) erhalten. III erscheint aus kochendem, SO_2-haltigen Wasser beim Erkalten in weißen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 143,5—144°, der sich auch beim Umlösen aus Ligroin oder Schwefelkohlenstoff nicht änderte. Nach Stiegelmann[3]) löst sich die Verbindung eigentümlicherweise (unter Braunfärbung) in Sodalösung auf. Verdünntes FCl_3 erzeugt keinen Chinongeruch, aber intensive Violettfärbung; beim Erwärmen oder mehrstündigem Stehen Entfärbung und Abscheidung hellbrauner Flocken. Die Analyse ergibt die Formel eines *Bromaminophenols*:

C_6H_6NBrO	Ber. C 38,29	H 3,19	N 7,44
	Gef. „ 38,12	„ 3,56	„ 7,73.

---

[1]) Exp. Beleg zu A. 424, 262, sub XIII, 1. Parallele zu 262, sub XIII, 1a. Vgl. auch die oben S. 314, Note 3, zitierte unveröffentlichte Mitteilung von Bamberger.

[2]) Vgl. Diss. (zitiert oben S. 314, Note 3), S. 76—81. Die Schmelzpunktsangaben der Dissertation sind unkorrigiert.

[3]) Diss. S. 79.

[4]) J. pr. Ch. 32, 61 (1885).

Digitized by Google

Die mit kochendem Eisessig dargestellte Acetylverbindung schmilzt bei 191—192°.

Das Bromaminophenol von Schütt[1]) ($\overset{1}{NH_2}.\overset{2}{OH}.\overset{5}{Br}$) schmilzt bei 128°, das von Heller[1]) ($\overset{1}{NH_2}.\overset{3}{OH}.\overset{4}{Br}$) bei 150°. Wir nehmen für das unsrige die Formel $C_6H_3.\overset{1}{NH_2}.\overset{2}{OH}.\overset{4}{Br}$ als höchst wahrscheinlich an.

Nachtrag zu der Arbeit über Osmiumtetroxyd;

von *H. v. Wartenberg.*

Leider ist mir in der obigen Arbeit (diese Zeitschrift **440**, 98) entgangen, worauf mich Hr. Ruff hinwies, daß bereis von diesem und Tschirch (Ber. **46**, 947 (1913) der Siedepunkt des OsO_4 zu 130° (extrapoliert aus einigen Dampfdruckmessungen) angegeben ist.

[1]) B. **42**, 2196 (1912).

(Geschlossen am 18. Januar 1925.)

Digitized by Google